

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

***Neue Verbindungen  
mit  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigen***

Stephan Roth  
geboren in  
Frankfurt am Main

2001

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. W. Schnick betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 28. Mai 2001

Dissertation eingereicht am      29. Mai 2001

1. Gutachter                      Prof. Dr. W. Schnick

2. Gutachter                      Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Mündliche Prüfung am          28. Juni 2001



*für Ute*



Herrn Prof. Dr. W. Schnick danke ich für die freundliche Überlassung des Themas, seine Diskussionsbereitschaft sowie die außergewöhnlich guten Arbeitsbedingungen.

Für die Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz.

Ganz besonderen Dank an Herrn M. Orth und Herrn S. Rannabauer für ihre wissenschaftlichen Diskussionen und das Überleben an der Computer-Front. Vorallem danke ich ihnen aber auch für die zahlreichen Unternehmungen abseits der Chemie in Bayreuth und München.

Bei Herrn H. Höppe, Herrn Dr. K. Köllisch und Herrn Dr. W. Milius bedanke ich mich für die Datensammlung an Einkristallen sowie die Aufnahme zahlreicher Testkristalle. Für die Hilfe und Unterstützung in kristallographischen Fragen bin ich Frau E. Irran und Frau S. Schmid zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. J. Senker sei für die Aufnahme vieler Festkörper-NMR-Spektren sowie anregende strukturchemische Diskussionen gedankt.

Meiner Laborkollegin Frau B. Jürgens danke ich für die Aufnahme zahlreicher IR- und Raman-Spektren, wertvolle Anregungen, die hervorragende Zusammenarbeit, besonders während der zwei Umzüge des Arbeitskreises und für ihre stets offene und kritische Art. Ihrer Nachfolgerin als Laborkollegin, Frau A. Lieb, danke ich für die gute Unterhaltung.

Ein herzliches „Dankeschön“ auch an Herrn T. Fickenscher, Herrn Dr. G. Kotzyba, Herrn Dr. D. Niepmann, Herrn S. Rannabauer und Frau S. Schmid von der Kaffeeraum-Mittags-Rätselrunde, die für so manch Erheiterung gesorgt haben. Herrn Mustafa Kidik danke ich für seine gute Laune und Hilfsbereitschaft, auch wenn wir uns nie über die „richtige“ Fußballmannschaft einigen konnten.

Frau E. Hermanns möchte ich dafür danken, daß sie Organisatorisches erleichtert und wieder Herzlichkeit zurück ins Sekretariat gebracht hat.

Für das angenehme Arbeitsklima danke ich weiterhin Frau A. Barra, Herrn S. Correll, Herrn Dr. H. Huppertz, Herrn W. Wünschheim sowie allen Mitarbeitern des Instituts.

Ganz großer Dank gebührt meinen Eltern, die mit ihrer finanziellen und moralischen Unterstützung während des Studiums diese Arbeit erst ermöglichten.

Last, but not least möchte ich mich bei meiner Frau für Rückhalt und Verständnis, viele aufbauende Worte sowie alles andere bedanken. Danke Ute!



*I am among those who think that science has great beauty...*

*A scientist in his laboratory is not only a technician  
but also a child placed in front of natural phenomena  
which impresses him like a fairy tale.*

Marie Curie



## Abkürzungsverzeichnis

°	Grad	Kap.	Kapitel
°C	Grad Celsius	kJ	Kilojoule
$\lambda$	Wellenlänge	l	Liter
Abb.	Abbildung	M	molar (mol / l)
ber.	berechnet	m	Meter
bzw.	beziehungsweise	max.	maximal
ca.	zirka	mbar	Millibar
cm	Zentimeter	Me	Methyl, CH <sub>3</sub>
DMA	Dimethylamin	mg	Milligramm
DMAH	Dimethylammonium	MHz	Megahertz
DMAA	N,N-Dimethylacetamid	min	Minute
DMAAH	N,N-Dimethylacetamidonium	min.	minimal
Fa.	Firma	ml	Milliliter
F <sub>C</sub>	berechneter Strukturfaktor	mm	Millimeter
F <sub>O</sub>	beobachteter Strukturfaktor	mmol	Millimol
FOM	Figure of Merit	μS	Mikrosiemens
g	Gramm	nm	Nanometer
gef.	gefunden	Nr.	Nummer
Gew.-%	Gewichtsprozent	Pa	Pascal
Gl.	Gleichung	pm	Picometer
GOF	Goodness of Fit	ppm	parts per million
h	Stunde	S.	Seite
hPa	Hektopascal	T	Temperatur
int	intern	Tab.	Tabelle
IR	Infrarot	v. Chr.	vor Christus
J	Joule	vgl.	vergleiche
K	Kelvin		





## Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>4</b>
<b>1. Präparative Methoden</b>	<b>4</b>
1.1 Schutzgastechnik	4
1.2 Ionenaustausch	6
<b>2. Charakterisierung</b>	<b>7</b>
2.1 Röntgenbeugungsmethoden	7
2.1.1 Grundlagen	7
2.1.2 Pulverdiffraktometrie	7
2.1.3 Röntgenbeugung an Einkristallen	10
2.2 Infrarot- und Raman-Spektroskopie	14
2.3 Kernresonanz-Spektroskopie	15
2.4 Thermische Untersuchungen	18
<b>Spezieller Teil</b>	<b>20</b>
<b>3. Edukte</b>	<b>20</b>
3.1 Bezugsquellen	20
3.2 $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$	20
3.2.1 Synthese	20
3.2.2 Möglicher Bildungsmechanismus	21
3.2.3 Spektroskopische Untersuchungen	23
3.2.4 Strukturbestimmung	25
3.2.5 Grundsätzliches zum Aufbau des Käfiggerüsts	30
3.2.6 Strukturbeschreibung	32

<b>4.</b>	<b><math>P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O</math></b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Einführung</b>	<b>37</b>
<b>4.2</b>	<b>Synthese</b>	<b>38</b>
<b>4.3</b>	<b>Röntgenographische Untersuchungen</b>	<b>38</b>
4.3.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	38
4.3.2	Einkristallstrukturanalyse	40
<b>4.4</b>	<b>Strukturbeschreibung</b>	<b>44</b>
<b>4.5</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen</b>	<b>49</b>
<b>4.6</b>	<b>Saure Eigenschaften von <math>P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O</math></b>	<b>51</b>
4.6.1	Leitfähigkeitstitration	51
4.6.2	Durchführung und Ergebnis der Titrationsen	53
<b>5.</b>	<b><math>Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O</math></b>	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>56</b>
<b>5.2</b>	<b>Synthese</b>	<b>56</b>
<b>5.3</b>	<b>Röntgenographische Untersuchungen</b>	<b>57</b>
5.3.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	57
5.3.2	Einkristallstrukturanalyse	61
<b>5.4</b>	<b>Strukturbeschreibung</b>	<b>64</b>
<b>5.5</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen</b>	<b>66</b>
5.5.1	IR- und Raman-Spektroskopie	66
5.5.2	NMR-Spektroskopie	68
<b>6.</b>	<b><math>(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O</math></b>	<b>70</b>
<b>6.1</b>	<b>Synthese</b>	<b>70</b>
<b>6.2</b>	<b>Röntgenographische Untersuchungen</b>	<b>70</b>
6.2.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	70
6.2.2	Einkristallstrukturanalyse	71
<b>6.3</b>	<b>Strukturbeschreibung</b>	<b>76</b>
<b>6.4</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen</b>	<b>79</b>

<b>7.</b>	<b>(DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA</b>	<b>81</b>
<b>7.1</b>	<b>Einführung</b>	<b>81</b>
<b>7.2</b>	<b>Synthese</b>	<b>84</b>
<b>7.3</b>	<b>Röntgenographische Untersuchungen</b>	<b>85</b>
7.3.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	85
7.3.2	Einkristallstrukturanalyse	86
<b>7.4</b>	<b>Strukturbeschreibung</b>	<b>91</b>
7.4.1	Struktur im Festkörper	91
7.4.2	Bildung der Kationen	98
<b>7.5</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen</b>	<b>99</b>
7.5.1	IR- und Raman-Spektroskopie	99
7.5.2	NMR-Spektroskopie	102
<b>8.</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>107</b>
<b>8.1</b>	<b>[P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Verbindungen im Vergleich</b>	<b>107</b>
8.1.1	Der [P <sub>12</sub> N <sub>14</sub> ]-Käfig in der Elementarzelle	107
8.1.2	Bindungslängen und -winkel des [P <sub>12</sub> N <sub>14</sub> ]-Käfigs in den einzelnen Verbindungen	111
8.1.3	Bindungssituation in [P <sub>12</sub> N <sub>14</sub> ]-Käfigverbindungen	113
8.1.4	Wasserstoffbrückenbindungen in [P <sub>12</sub> N <sub>14</sub> ]-Verbindungen	115
<b>8.2</b>	<b>Topologie des [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Käfigs</b>	<b>117</b>
<b>8.3</b>	<b>Einordnung zu anderen Nitridophosphaten</b>	<b>118</b>
<b>9.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>10.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>11.</b>	<b>Summary</b>	<b>124</b>

12.	Anhang	127
12.1	$K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$	127
12.2	$P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$	129
12.3	$Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$	135
12.4	$(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$	139
12.5	$(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$	143
12.6	Meßwerte der Titration von $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$ mit 0,001 M NaOH	148
12.7	Meßwerte der Leitfähigkeitstiteration von $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$ mit 0,1 M NaOH	149
13.	Publikationen mit Hinterlegungsnummern der kristallographischen Daten	150
14.	Literaturverzeichnis	151
15.	Lebenslauf	156

## Einleitung

Bereits in der Jungsteinzeit etwa 6000 v. Chr. wurden bei der Herstellung von Keramiken aus Ton anorganische nichtmetallische Materialien verwendet<sup>[1]</sup>. Silicium, ein Hauptbestandteil von Ton, bildet in Form seiner oxidischen Verbindungen 90 % der festen Erdkruste. Darüberhinaus sind die Silicate nicht nur mengenmäßig stark in der Natur vertreten, sondern stellen mit ihrer geradezu überwältigenden Strukturvielfalt die umfangreichste Klasse anorganischer Verbindungen dar<sup>[2]</sup>. Der Aufbau der Silicate ist geprägt von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, die zu unterschiedlichsten Strukturmotiven untereinander kondensieren können. Da Sauerstoff in Silicaten, die aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern aufgebaut sind, jedoch höchstens zwei Bindungen zu Silicium bilden kann, beträgt in diesen Silicaten das maximale molare Verhältnis  $\text{Si}:\text{O} = 1:2$  ( $\text{SiO}_2$ ).

Den oxidischen Keramiken, die seit Jahrtausenden im Haushaltsgebrauch üblich sind, fehlt für Hochleistungsanwendungen die nötige thermische und mechanische Widerstandsfähigkeit. Diese kann durch Einsatz nitridischer Materialien wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN, AlN oder SiAlON-Verbindungen erreicht werden. Der Übergang von Oxo- zu Nitridosilicaten bringt neben den verbesserten Materialeigenschaften auch vielfältigere strukturelle Möglichkeiten mit sich. So konnten in den letzten Jahren Strukturen mit terminalen, zweifach, dreifach und vierfach verbrückenden N-Atomen sowohl im Bereich der Nitridosilicate als auch bei den SiAlON-Verbindungen gefunden werden<sup>[3-5]</sup>. Der mit Stickstoff maximal erreichbare Kondensationsgrad  $\text{Si}:\text{N}$  beträgt 3:4 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Daneben wurden auch die aus der Alumosilicat-Chemie bekannten Strukturen mit Hohlräumen und Kanälen in Nitridosilicaten realisiert. An diesen Materialien besteht großes Interesse z. B. für die Verwendung als Katalysator in der heterogenen Katalyse<sup>[6, 7]</sup>, als Molekularsiebe sowie als Membran zur Trennung von Flüssigkeiten oder Gasen<sup>[8, 9]</sup>. Außer bei den Alumosilicaten sind solche Strukturen in großer Zahl von den Alumophosphaten („ $\text{AlPO}_4\text{s}$ “), Gallium- sowie Indiumphosphaten bekannt<sup>[10]</sup>.

Nach der Entdeckung des Elementes Phosphor im 17. Jahrhundert wurde im 19. Jahrhundert die Bedeutung der Phosphate als Düngemittel erkannt. Noch heute werden 90 % der gewonnenen Phosphate als Düngemittel eingesetzt<sup>[11]</sup>. Phosphate aber spielen nicht nur in pflanzlichen Systemen eine große Rolle, sondern in allen lebenden Prozessen. Hier wirken vor allem die Nucleotide, Phosphorsäureester der Nucleoside, als Coenzyme im Zellstoffwechsel (z. B. Nicotinsäureamidadeninucleotid NAD) und in Form von Adenosintriphosphat (ATP) als Energiespeicher. Daneben dienen Phosphatpuffer-Systeme in vielen biologischen Prozessen zur Absicherung eines

konstanten pH-Wertes. Hauptsächlich tritt Phosphat aber im Knochen und in den Zähnen in Form von Apatit und seinen Derivaten auf. Im klinischen Bereich findet Hydroxylapatit wegen seiner körpernen Zusammensetzung Verwendung bei der Reparatur defekter Knochen und als Überzug für metallische Implantate<sup>[12]</sup>. Ausgehend von dieser Verwendung beschäftigen sich heute viele Forschergruppen mit der Entwicklung von Knochenersatzmaterial, das dem menschlichen Knochen möglichst ähnlich ist, was das Verwachsen mit körpereigenen Materialien ermöglichen soll.

Verbindungen von Phosphor mit dem in der Atmosphäre am häufigsten auftretenden Element Stickstoff finden sich dagegen in der Natur nicht. Dies liegt an der höheren Bindungsenergie der Phosphor-Sauerstoff-Bindung im Vergleich zur Phosphor-Stickstoff-Bindung und der geringeren Dissoziationsenergie des O<sub>2</sub>-Moleküls (O<sub>2</sub>: 499 kJ / mol, N<sub>2</sub>: 946 kJ / mol). Unter Sauerstoffausschluß bei der Synthese ist es hingegen möglich, eine ähnliche Bandbreite an Strukturelementen wie bei den Nitridosilicaten zu erhalten. So finden sich in Li<sub>3</sub>PN<sub>4</sub> Orthosilicat und -phosphat analoge isolierte PN<sub>4</sub><sup>7-</sup>-Tetraeder<sup>[13]</sup>. Weitere Silicat-analoge Strukturen konnten in den Verbindungen Li<sub>12</sub>P<sub>3</sub>N<sub>9</sub><sup>[14]</sup>, M<sub>2</sub>PN<sub>3</sub> (M = Ca, Mg)<sup>[15, 16]</sup> und MPN<sub>2</sub> (M = H, Li, Na)<sup>[17 - 20]</sup> bzw. PON<sup>[21]</sup> erhalten werden. Die durch die Dreibindigkeit von Stickstoff erweiterten Strukturmöglichkeiten werden in M<sub>3</sub>P<sub>6</sub>N<sub>11</sub> (M = K, Rb, Cs)<sup>[22, 23]</sup>, in HP<sub>4</sub>N<sub>7</sub><sup>[24]</sup> und den entsprechenden Salzen MP<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (M = Na, K, Rb, Cs)<sup>[25]</sup> sowie in der binären Basisverbindung der Nitridophosphate in ihren beiden Modifikationen ( $\alpha$ -P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>,  $\gamma$ -P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>)<sup>[26, 27]</sup> realisiert.

Die große Strukturvielfalt, die bei den Alumosilicaten in Form der Sodalithe und Zeolithe auftritt, konnte noch nicht auf das P/N-System übertragen werden. Einzig Verbindungen mit einem [P<sub>12</sub>N<sub>24</sub>]-Gerüst vom Sodalith-Typ sind bisher synthetisiert worden<sup>[28]</sup>. Diese Verbindungen enthalten als zentrales Strukturelement einen  $\beta$ -Käfig, der aus allseitig eckenverknüpften PN<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut ist.

Käfig-artige Strukturen treten in der Phosphorchemie häufig auf<sup>[11, 29]</sup>. Die bekanntesten Beispiele finden sich bei den Phosphoroxiden P<sub>4</sub>O<sub>6+n</sub> (0 ≤ n ≤ 4) und Phosphorsulfiden P<sub>4</sub>S<sub>3+m</sub> (0 ≤ m ≤ 7). Beide Verbindungsklassen leiten sich vom tetraedrischen P<sub>4</sub>-Molekül durch Insertion von Sauerstoff- bzw. Schwefelatomen in die P-P-Bindung ab. Weitere O- und S-Atome können terminal an Phosphor gebunden sein. Die höher symmetrischen Verbindungen enthalten ein P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>- oder P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>-Gerüst mit Adamantan-artiger Struktur. In Li<sub>10</sub>[P<sub>4</sub>N<sub>10</sub>]<sup>[30]</sup> und Na<sub>10</sub>[P<sub>4</sub>(NH)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>](NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub><sup>[31]</sup> konnte auch im Bereich der P/N-Chemie ein Käfig vom Adamantan-Typ identifiziert werden. Käfig-artige Baugruppen finden sich zudem auch bei den Polyphosphiden<sup>[32]</sup>. Weiterhin konnten in der Molekül- und

Festkörperchemie der Phosphor-Stickstoff-Verbindungen Käfige wie  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$  mit Cuban-Struktur identifiziert werden<sup>[33]</sup>.

Für den Aufbau von kondensierten Strukturen existieren prinzipiell zwei unterschiedliche Verfahren. In einem wird eine basische Metall-Stickstoff-Verbindung mit einem sauren Nichtmetallnitrid umgesetzt. Auf diese Weise konnten verschiedene Nitridophosphate und -silicate dargestellt werden. Für maßgeschneiderte Werkstoffe allerdings gehen neuere Entwicklungen von Einkomponentenvorläufern mit definierter Zusammensetzung aus<sup>[34, 35]</sup>. Hier sind wichtige Strukturelemente der Zielverbindung bereits vororganisiert. So konnte beispielsweise  $\text{SiPN}_3$  aus  $\text{Cl}_3\text{SiNPCI}_3$  erhalten werden, das bereits eine Nitridobrücke zwischen den Tetraederzentren enthält<sup>[36]</sup>. Ähnliches gelang kürzlich auf dem Gebiet der Silicoborcarbonitride<sup>[37, 38]</sup>, wobei der Einfluß des Precursors besonders bei der Darstellung von  $\text{Si}_3\text{BC}_{4,3}\text{N}_2$  deutlich wird<sup>[39]</sup>. Wird die Verbindung aus einem Einkomponentenvorläufer hergestellt, besitzt sie eine thermische Stabilität bis 2000 °C. Entsprechende Verbindungen, die durch Umsetzung von Vorläufern, bei denen Silicium und Bor in separaten Komponenten vorliegen, erhalten wurden, zersetzen sich bereits ab 1400 °C.

Zum Aufbau poröser Festkörperstrukturen scheinen molekulare Precursor mit käfigartigem Gerüst besonders geeignet zu sein. Durch ihren Platzbedarf erfolgt die Anordnung weniger dicht als bei kleineren molekularen Precursoren. Daher ist bei ihrer Vernetzung die Bildung von weitmaschigen Festkörperstrukturen wahrscheinlicher als dies bei kleineren Vorläufern der Fall ist. 1976 wurde von *Fluck* et al. eine Verbindung beschrieben, die den bis dato unbekannten  $[\text{P}_{12}\text{N}_{14}]$ -Käfig enthält<sup>[40]</sup>. Schon damals stellte sich die Frage, ob diese Verbindung eine exotische Ausnahme ist oder ob es noch weitere Verbindungen dieser Käfigstruktur gibt. Nach der Entdeckung der Fullerene wurde auch über eine Klassifizierung als „Phosphor-Stickstoff-Fulleren“ nachgedacht<sup>[41]</sup>. Obwohl das Interesse an  $[\text{P}_{12}\text{N}_{14}]$ -Käfigen damals groß war, blieb es bei dieser einmaligen Erwähnung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, den Kenntnisstand durch die Synthese neuer Verbindungen mit  $[\text{P}_{12}\text{N}_{14}]$ -Käfigen zu erweitern und so von einer einzelnen Verbindung ausgehend eine neue Verbindungsklasse zu etablieren. Vorallem sollten potentiell zur Kondensation geeignete Käfige synthetisiert und strukturell untersucht werden. Besonderes Interesse galt dabei der Entwicklung einer nicht-wäßrigen Verbindung zum Ausschluß von Wasser aus dem System, um somit weitere Kondensations- und Substitutionsreaktionen zu ermöglichen.

## Allgemeiner Teil

### 1. Präparative Methoden

#### 1.1 Schutzgastechnik

Da einige der in dieser Arbeit verwendeten und synthetisierten Verbindungen feuchtigkeitsempfindlich sind und außerdem für manche Synthesen ein Luftausschluß erforderlich ist, muß für diese Arbeiten eine inerte und trockene Atmosphäre zur Verfügung stehen. Zu diesem Zweck wird eine kombinierte Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage (Abb. 1.1-1) mit zwei getrennten Trocknungswegen für Argon und Stickstoff verwendet.

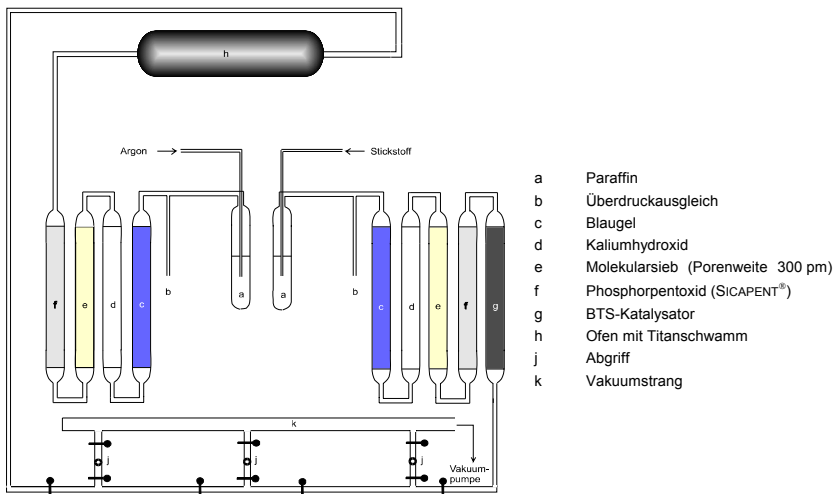


Abb. 1.1-1: Kombinierte Vakuum-Schutzgasanlage

Die Konstruktion dieser Anlage erlaubt über drei Abgriffe (j) gleichzeitig ein unabhängiges Arbeiten unter Stickstoff, Argon oder Vakuum. Stickstoff und Argon werden in dieser Anlage zuerst durch Paraffin (a) geleitet, um das strömende Gas sichtbar zu machen. Anschließend erfolgt eine Reinigung und Trocknung über vier Säulen (c - f), wobei eine Druckkontrolle und ein eventueller Druckausgleich über ein Quecksilbersteigrohr (b) stattfindet. Die erste Säule enthält mit Cobaltchlorid als Feuchtigkeitsindikator blau gefärbtes Kieselgel (c), die zweite Kaliumhydroxid-Plätzchen (d), die dritte Molekularsieb (Porenweite 300 pm) (e) und die vierte Phosphorpentoxid auf Bimsstein (SICAPENT®, Fa.



Merck, Darmstadt) (f). Stickstoff wird vor dem Gasverteiler über einen BTS-Katalysator (feinverteiltes Kupfer auf keramischen Trägern) (g) zur Entfernung von Sauerstoffresten geleitet. Der Weg des Argons führt nach diesen Reinigungsprozessen über 780 °C heißen Titanschwamm (h), um eventuelle Spuren von Stickstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff zu entfernen. Danach gelangen beide Gase zum Gasverteiler der Anlage.

Über einen Vakuumstrang (k) können angeschlossene Geräte evakuiert werden. Das Vakuum wird durch eine zweistufige Drehschieberpumpe (RZ 8, Fa. Vacuubrand, Wertheim) mit einem Saugvolumen von 8,6 m<sup>3</sup>/h und einem Enddruck  $< 1 \cdot 10^{-1}$  Pa erzeugt. Sie ist über einen flexiblen Metallbalgenschlauch an die Anlage angeschlossen. Die Druckkontrolle erfolgt durch ein Pirani-Manometer (Thermovac TM 20, Fa. Leybold Vakuum, Köln).

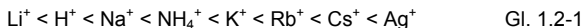
Für die Arbeit mit Lösungsmitteln wurde mit Schlenktechnik gearbeitet. Das dabei verwendete Argon wurde zur Trocknung über eine mit Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gefüllte Säule geleitet. Durch eine zweite Säule, die mit fein verteiltem Kupfer auf keramischem Träger (BTS-Katalysator) gefüllt ist, erfolgte die Entfernung von Sauerstoffspuren. Die an diese Anlage angeschlossene Drehschieberpumpe (RZ 8, Fa. Vacuubrand, Wertheim, 8,6 m<sup>3</sup>/h Saugleistung) lieferte einen Minimaldruck von  $1 \cdot 10^{-1}$  Pa, der permanent von einem Pirani-Manometer (VAP 5, Fa. Vacuubrand, Wertheim) überwacht wurde.

Die verwendeten Glasgeräte wurden zur Entfernung von Gasen oder eventuell an der Oberfläche haftendem Wasser unter Vakuum ( $< 1 \cdot 10^{-1}$  Pa) mehrmals mit einem Heißluftgebläse (T = 400 °C) ausgeheizt und jeweils nach dem Abkühlen mit Argon begast. Um weiterhin einen Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit sicherzustellen, wurden sie im Argongegenstrom mit Substanz beschickt. Typische Geräte zur Versuchsdurchführung waren Dreihalskolben, Schlenkrohre sowie -kolben.

## 1.2 Ionenaustausch

Als Ionenaustauscher werden alle Stoffe bezeichnet, die in der Lage sind, an sie gebundene Ionen äquivalent gegen andere Ionen auszutauschen. Dabei findet ein Austausch nur zwischen gleichsinnig geladenen Ionen statt.

Kationenaustauscher besitzen als aktives Zentrum anionische Gruppen, die fest an ein Grundgerüst gebunden sind. Der Ionenaustauscher I besteht aus Polystyrol, bei dem als aktive Zentren Sulfonylegruppen wirken. Die dreidimensionale Verknüpfung erfolgt durch Divinylbenzol bis zu einem Vernetzungsgrad von etwa acht Prozent. Auf diese Weise entsteht ein Ionenaustauscher mit gelförmiger Struktur, der eine scheinbare Porosität von 1000 – 3000 pm besitzt. Durch die Poren können die austauschbaren Ionen diffundieren. Diese Harze sind durch die Vernetzung in Säuren und Basen unlöslich, sowohl gegen Oxidations- als auch Reduktionsmittel beständig und bis 120 °C einsetzbar. Das Polystyrolharz wird durch Sulfonierung zu einem stark sauren Kationenaustauscher mit Sulfonylegruppen  $-\text{SO}_3^{2-}$  als aktive Zentren oder sogenannte Festionen. Die Gegenionen werden mit unterschiedlicher Stärke an das Festion gebunden. In Wasser sind die Eigenschaften von Ionenaustauschern gut untersucht<sup>[42]</sup>. Die Austauschkapazität eines Ionenaustauschers hängt stark von seiner Kapazität für die jeweiligen Ionen und von der Quellung im verwendeten Lösungsmittel ab. Die Selektivität für Kationen variiert je nach Größe und Ladung des jeweiligen Kations. Beim verwendeten Kationenaustauscher I ist die Selektivität für große Ionen mit geringer Ladung am größten. Sie folgt somit der in der Literatur<sup>[43]</sup> angegebenen Selektivitätsreihe (Gl. 1.2-1).



In der  $\text{H}^+$ -Form kann der Ionenaustauscher als feste „Säure“ betrachtet werden, in jeder anderen Form stellt er ein „Salz“ dar.

## **2. Charakterisierung**

### **2.1 Röntgenbeugungsmethoden**

#### **2.1.1 Grundlagen**

Um die Struktur einer Verbindung in einem Kristall beschreiben zu können, ist es notwendig, die genaue Lage aller Atome zu bestimmen. Die kleinsten interatomaren Abstände liegen in einem Bereich von 70 bis 300 pm. Eine Abbildung mit sichtbarem Licht ist daher nicht möglich. Verwendet man Strahlung, deren Wellenlänge im Bereich der Atomabstände liegt, ist aufgrund des geordneten Aufbaus von Kristallen Interferenz zu erwarten. Röntgenstrahlen mit einem Wellenlängenbereich von 50 bis 230 pm sind somit für die Untersuchung von kristallinen Verbindungen geeignet.

In der Festkörperchemie stellt die Röntgenbeugung die zentrale analytische Untersuchungsmethode dar. Es treten sehr oft kristalline Produkte auf, deren Struktur nur mit Hilfe der Röntgenbeugung aufgeklärt werden kann. Andere analytische Methoden, wie die IR- und NMR-Spektroskopie, die in der organischen, metall-organischen Chemie und der Polymerchemie Aussagen über funktionelle Gruppen und ihre Anordnung in einer Verbindung liefern, führen in diesem Fall nicht zum Erfolg. Dies liegt vor allem an den vernetzten Strukturen, die eine isolierte Betrachtung einzelner Strukturelemente ausschließen und ihre genaue Zuordnung nur mit Hilfe von Spektren nicht ermöglichen.

#### **2.1.2 Pulverdiffraktometrie**

Die Röntgendiffraktometrie an Pulvern diene in der vorliegenden Arbeit zur routinemäßigen Untersuchung der entstandenen Reaktionsprodukte, Phasenanalyse und Bestimmung der Gitterkonstanten.

Alle Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern in dieser Arbeit wurden an einem Pulverdiffraktometer Stadi P (Fa. Stoe, Darmstadt) mit parafokussierender Transmissionsgeometrie (Debye-Scherrer-Geometrie) (Abb. 2.1-1) durchgeführt.

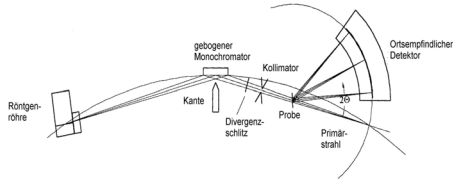


Abb. 2.1-1: schematische Darstellung des Strahlenganges im Pulverdiffraktometer.

Dazu wurde eine kleine Probenmenge in ein Kapillarröhrchen (Innendurchmesser 0,3 mm, Wandstärke 0,01 mm) aus Spezialglas Nr. 10 (Fa. Hilgenberg, Malsfeld) gefüllt und dieses durch Abschmelzen verschlossen. Die Verwendung eines Germaniummonochromators beschränkt den Primärstrahl der Kupferröhre, der auf die Probe trifft, streng auf  $K_{\alpha_1}$  ( $\lambda = 154,056$  pm). Dies gewährleistet eine hohe Auflösung der Reflexe. Ein kontinuierlich von Gas durchströmter linearer ortsempfindlicher Detektor (PSD) mit einem Öffnungswinkel von  $\Delta 2\theta = 5^\circ$  registriert die Reflexe. Als Zählrohrgas dient ein Methan-Argon-Gemisch (10 % Methan, 90 % Argon; Fa. Linde, Höllriegelskreuth).

Zur Bestimmung exakter Gitterkonstanten wurden die erhaltenen Daten mit einem externen Silicium-Standard (NBS-Standard 640b) korrigiert. Aus den Abweichungen der Reflexlagen des Standards wurde durch das Programm CALIBRATE<sup>[44]</sup> eine Ausgleichsfunktion berechnet und auf den gemessenen Datensatz angewendet. Anschließend erfolgte die genaue Bestimmung der Reflexlagen durch Profilanpassung mittels Pseudo-Voigt-Funktion, die auch eine Anpassung asymmetrischer Reflexe erlaubt<sup>[45]</sup>. Die Indizierung der Reflexe erfolgte mit den Programmen ITO<sup>[46]</sup> bzw. TREOR<sup>[47 - 49]</sup>, die im Programm WinXPOW<sup>[50]</sup> enthalten sind. Für die anschließende Verfeinerung der Gitterkonstanten dienten die Programme S-TREOR99<sup>[51]</sup> und GSAS<sup>[52 - 54]</sup>. Die Güte der Indizierung und Gitterkonstantenbestimmung wird durch verschiedene Werte angegeben.

Je nach verwendetem Programm dienen  $R_p$ ,  $R_{wp}$  und  $\chi^2$  (GSAS, möglichst kleine Werte) oder der de Wolff-Figure of Merit  $M20^{[55, 56]}$  (S-TREOR99, möglichst hohe Werte) als Kriterium der Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung. Dabei bezieht das Programm GSAS explizit die Intensitäten an den einzelnen Meßpunkten mit ein (Gl. 2.1-1 bis Gl. 2.1-3). Der  $M20$  berechnet sich dagegen ausschließlich aus den gemessenen Lagen der Reflexe und ihrer theoretischen Position (Gl. 2.1-4).

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w \cdot |y_{i,o} - y_{i,c}|^2}{\sum_i w \cdot y_{i,o}^2}} \quad \text{Gl. 2.1-1}$$

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum_i |y_{i,o} - y_{i,c}|^2}{\sum_i y_{i,o}^2}} \quad \text{Gl. 2.1-2}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w \cdot (y_{i,o} - y_{i,c})^2}{N_{\text{obs}} - N_{\text{var}}} \quad \text{Gl. 2.1-3}$$

$y_{i,o}$ : beobachtete Intensität am Meßpunkt  $i$

$y_{i,c}$ : berechnete Intensität am Meßpunkt  $i$

$w$ : Wichtungsfaktor

$N_{\text{obs}}$ : Anzahl der beobachteten Meßpunkte

$N_{\text{var}}$ : Anzahl der verfeinerten Parameter

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \cdot \langle \Delta Q \rangle \cdot N_{20}} \quad \text{Gl. 2.1-4}$$

$$Q = \frac{1}{d^2}$$

$d$ : Netzebenenabstand

$Q_{20}$ :  $d$ -Wert der 20. gemessenen Linie

$\langle \Delta Q \rangle$ : mittlere Abweichung der ersten 20  $Q$ -Werte

$N_{20}$ : Anzahl der möglichen Linien bis zur 20. gemessenen Linie

Die Simulationen der Pulverdiagramme erfolgten durch das Programm THEO<sup>[57]</sup>.

### 2.1.3 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Röntgenbeugung an Einkristallen diente in der vorliegenden Arbeit ausschließlich zur Strukturanalyse der synthetisierten Verbindungen.

Für die Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen wurde ein Vier-Kreis-Diffraktometer mit Vollkreis-Eulerwiege verwendet (P4, Fa. Siemens, Karlsruhe) (Abb. 2.1-2). Als Strahlungsquelle dient eine Röntgen-Feinfokus-Röhre mit Molybdän-Anode, deren  $K_\beta$ -Strahlungsanteil durch Graphit-Monochromatoren entfernt wird ( $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ ). Die Reflexe werden einzeln mit einem Szintillationszähler registriert. Eine Kühlvorrichtung ermöglicht die Messung bei tiefen Temperaturen ( $-100^\circ\text{C}$ ). Durch Drehung des Kristalls werden die verschiedenen Bereiche des reziproken Gitters in Reflexionsstellung gebracht.

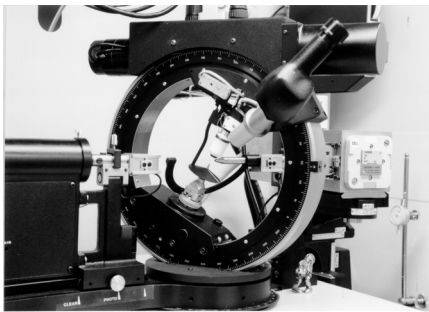


Abb. 2.1-2: Einkristall-Röntgendiffraktometer P4  
(Fa. Siemens, Karlsruhe).

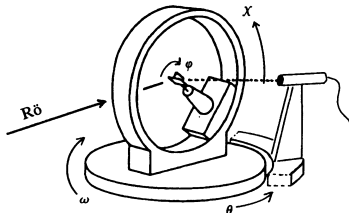


Abb. 2.1-3: Schematische Darstellung einer  
Vollkreis-Eulerwiege<sup>[58]</sup>.

Die Eulerwiege (Abb. 2.1-3) besteht aus vier unabhängigen Kreisen. Der  $\omega$ -Kreis ist in der horizontalen Ebene drehbar. Der  $\chi$ -Kreis steht senkrecht darauf und dreht den Goniometerkopfschlitten vertikal im Kreis. Der Goniometerkopf selbst lässt sich um seine eigene Achse drehen ( $\varphi$ -Kreis). Auf einem Kreis coaxial zum  $\omega$ -Kreis lässt sich das Zählrohr bewegen ( $\theta$ -Kreis). Die Drehachsen der vier Kreise schneiden sich exakt im Zentrum der Eulerwiege.

Unter einem Polarisationsmikroskop (MZ 12, Fa. Leica, Bensheim) erfolgte die Auswahl geeigneter Einkristalle, die anschließend in einem Kapillarröhrchen aus Lindemann-Glas (Fa. Hilgenberg, Malsfeld, Innendurchmesser 0,2, 0,3 oder 0,5 mm) fixiert und eingeschlossen wurden. Dieses wurde anschließend im Schnittpunkt der Meßkreise des

Diffraktometers zentriert. Durch Zentrierung von Reflexen in verschiedenen Winkelbereichen möglichst aller Oktanten der Ewald-Kugel kann eine Elementarzelle bestimmt werden. Für die Datensammlung ist es - abhängig von der Symmetrie - nicht notwendig, die gesamte Ewald-Kugel zu vermessen. Außerdem erfolgen während des gesamten Meßvorganges Intensitätskontrollmessungen an ausgewählten Reflexen zur Überprüfung der Stabilität des Röntgenstrahles, des Kristalls sowie seiner Justierung.

Die aus der Messung direkt erhaltenen Intensitätswerte müssen aufbereitet und korrigiert werden, um aus ihnen die beobachteten Strukturfaktoren  $F_o$  zu erhalten, die mit den berechneten Strukturfaktoren  $F_c$  verglichen werden können. Zuerst wird für jeden Reflex der Untergrund ermittelt und von der Gesamtintensität abgezogen. Anschließend erfolgt eine Intensitätskorrektur über den Lorentz-Polarisationsfaktor und schließlich eine Absorptionskorrektur.

Symmetrieäquivalente Strukturfaktoren werden gemittelt. Als Kriterium für die Güte der Mittelung, und damit für die Qualität des Datensatzes, wird ein sogenannter interner R-Wert ( $R_{int}$ ) angegeben, der nach Gl. 2.1-5 berechnet wird.

$$R_{int} = \sqrt{\frac{\sum |F_o^2 - \bar{F}_o^2|}{\sum F_o^2}} \quad \text{Gl. 2.1-5}$$

$F_o$  beobachteter Strukturfaktor

$\bar{F}_o$  beobachteter gemittelter Strukturfaktor

Die gemessenen Intensitäten der Reflexe stellen die Quadrate der Strukturfaktoren dar. Somit geht durch die Messung die Information über das Vorzeichen und dementsprechend über die Phase des Strukturfaktors verloren. Zur Lösung dieses Phasenproblems und somit zur Strukturlösung aus Einkristalldaten existieren zwei Methoden nebeneinander. Die sog. Schweratommethode wurde von *Patterson*<sup>[59]</sup> und *Harker*<sup>[60]</sup> entwickelt. Nach dieser Methode ist es möglich, eine Struktur ohne Kenntnis der Phasen zu lösen, wenn sich neben vielen leichten Atomen wenige Schweratome in der Struktur befinden. Dazu definierte *Patterson* eine Funktion, die proportional zu den experimentell zugänglichen  $|F_{hkl}|^2$ -Werten ist. Da aber die Intensität der Patterson-Maxima direkt von der Häufigkeit dieser Vektoren und vom Produkt der Ordnungszahlen der beteiligten Atome abhängt, unterscheiden sich Abstände zwischen Schweratomen untereinander, die öfter auftreten, deutlich von allen anderen.

Ist die Lage der Schweratome bestimmt und somit auch die Phase der Strukturfaktoren bekannt, lassen sich mittels Differenz-Fourier-Synthese auch die leichteren Atome ermitteln.

Ein anderer Weg zur Strukturlösung sind die von *Hauptman*<sup>[61]</sup>, *Karle*<sup>[62]</sup> und *Sayre*<sup>[63]</sup> entwickelten Direkten Methoden, die anhand von statistischen Rechenoperationen die Phasen der Strukturfaktoren direkt aus den Intensitäten bestimmen. Die Direkten Methoden beruhen auf der Annahme, daß die Elektronendichte in einem Kristall keine negativen Werte annehmen kann und in diskreten, punktförmigen Elektronendichtemaxima konzentriert ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist um so größer, je höher die Intensität der berücksichtigten Reflexe ist. Es werden daher zu Beginn nur sehr intensitätsstarke Reflexe verwendet.

Mit Hilfe dieser Strategien gelingt es Programmen zur Strukturlösung ein Strukturmodell zu entwerfen, das mittels Differenz-Fourier-Synthese ergänzt und verfeinert werden kann.

Die Struktur, die nach den oben beschriebenen Verfahren ermittelt wurde, stimmt oft noch nicht exakt mit der tatsächlichen überein. Vor allem leichtere Atome sind häufig aufgrund ihrer geringen Elektronenzahl nicht oder nur ungenau lokalisierbar. Daher ist eine Strukturverfeinerung nötig. Dies geschieht durch die Berechnung der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares-Methode) zwischen den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Dabei kann sowohl gegen  $F$  als auch gegen  $F^2$  verfeinert werden, indem die Funktionen  $\sum_{hkl} w \cdot (|F_o| - |F_c|)^2$  bzw.  $\sum_{hkl} w' \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2$  minimiert werden.

Auf diesem Weg werden die Atomkoordinaten rechnerisch mehr und mehr den Ergebnissen der Messung angenähert. Die Temperaturfaktoren werden zunächst isotrop, in späterem Stadium der Strukturlösung auch anisotrop verfeinert. Eventuell lassen sich durch die Differenz-Fourier-Synthese auch sehr leichte Elemente, wie zum Beispiel Wasserstoff, aufgrund von Restelextronendichten lokalisieren.

Als Merkmal für die Qualität der Strukturanalyse dienen verschiedene Zuverlässigkeitsfaktoren (residuals oder auch R-Werte) (Gl. 2.1-6). Sie geben die Übereinstimmung der berechneten mit der ermittelten Struktur wieder.



$$R1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad \text{Gl. 2.1-6}$$

Der gewichtete R-Wert (wR2-Wert) (Gl. 2.1-7) bezieht die minimalisierten Fehlerquadratsummen der Verfeinerung in die Berechnung mit ein. Daher muß man unterscheiden, mit welchen Strukturfaktoren die Verfeinerung durchgeführt wurde.

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w \cdot (F_o^2)^2}} \quad \text{Gl. 2.1-7}$$

Der wR2-Wert reagiert sehr empfindlich auf kleine Fehler der Strukturbestimmung, wie z. B. durch ungenau bestimmte Wasserstoffatome.

Ein weiteres Qualitätsmerkmal der Strukturbestimmung ist der Gütefaktor S (goodness of fit), der nach Gl. 2.1-8 berechnet wird:

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{hkl} w \cdot \Delta^2}}{(M - N)} \quad \text{Gl. 2.1-8}$$

$$\Delta \quad |F_o^2 - F_c^2|$$

M      Zahl der beobachteten Reflexe

N      Zahl der verfeinerten Parameter

In diese Berechnung des Gütefaktors geht auch der Grad der Überbestimmung und damit die Güte des Datensatzes der Röntgenstrukturanalyse mit ein. Für einen guten Datensatz und eine korrekte Struktur mit richtiger Gewichtung sollte S einen Wert um Eins annehmen.

Zur Strukturlösung und Verfeinerung der Einkristallstrukturen wurde für diese Arbeit ausschließlich das Programmpaket SHELX 97<sup>[64]</sup> verwendet. Die Strukturbilder dieser Arbeit wurden mit dem Programm DIAMOND<sup>[65]</sup> erstellt.

## 2.2 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Durch elektromagnetische Strahlung im Bereich von 100 bis 5000  $\text{cm}^{-1}$  werden Schwingungen von Molekülen angeregt. Dies geschieht durch Absorption der Energie dieser Strahlung. Um diese Schwingungen zu messen, gibt es zwei Methoden: die Infrarot-Spektroskopie und die Raman-Spektroskopie. Während in der IR-Spektroskopie die Absorption direkt gemessen wird, wird in der Raman-Spektroskopie die von der Substanz gestreute Strahlung registriert. Dabei können in der IR-Spektroskopie nur diejenigen Schwingungen beobachtet werden, bei denen sich das Dipolmoment ändert. Dagegen sind Schwingungen mit Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls Raman-aktiv und mittels IR-Spektroskopie nicht meßbar.

Zur Aufnahme von IR-Spektren für diese Arbeit wurde die zu untersuchende Substanz in eine Kaliumbromid-Matrix eingebettet. Das KBr wurde vor seiner Verwendung drei Tage bei 250 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wurden in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre 500 mg KBr mit 1 mg Substanz gründlich im Achat-Mörser vermengt und dann in einer Presse mit einer Kraft von 100 kN unter Vakuum zu einer Tablette gepreßt. Die Raman-Spektren wurden ohne Trägermaterial gemessen. Dazu wurde ein Glasröhrchen aus Sodaglas (Durchmesser 1,0 mm, Wandstärke 0,1 mm, Fa. Hilgenberg, Malsfeld) mit Substanz gefüllt und anschließend in den Strahlengang gebracht.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Einstrahl-Fouriertransform-Infrarot-Spektrometer (IFS 66v/S, Fa. Bruker, Karlsruhe) mit Raman-Modul (FRA 106/S, Fa. Bruker, Karlsruhe) mit Nd-YAG-Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) mit evakuierbarem Probenraum. Die IR-Spektren in KBr-Matrix wurden im Bereich von 380 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen, die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte in einem Frequenzbereich von 80 bis 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS<sup>[66]</sup>.

## 2.3 Kernresonanz-Spektroskopie

Mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie (Nuclear magnetic resonance spectroscopy; NMR-Spektroskopie) können Atomkerne, deren Kernspin einen Gesamtdrehimpuls ungleich Null besitzt, untersucht werden. Kerne mit einem Spin besitzen ein magnetisches Moment, aufgrund dessen sie sich in einem statischen homogenen magnetischen Feld ausrichten. Diese Ausrichtung kann entweder in einem energetisch günstigen Zustand  $\alpha$  parallel zum angelegten Magnetfeld erfolgen oder energetisch ungünstiger in antiparalleler Orientierung  $\beta$ .

Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen hängt sowohl vom beobachteten Atomkern und seiner Umgebung als auch von der Stärke des externen Magnetfeldes ab und kann nach Gl. 2.3-1 berechnet werden.

$$\Delta E_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{h}{2\pi} \cdot \gamma \cdot B_0 \quad \text{Gl. 2.3-1}$$

$\Delta E_{\alpha \rightarrow \beta}$	Energiedifferenz für den Übergang von $\alpha$ nach $\beta$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\gamma$	gyromagnetisches Verhältnis
$B_0$	Betrag des externen Magnetfeldes

Um einen Übergang von Zustand  $\alpha$  in den Zustand  $\beta$  zu erreichen, muß Energie zugeführt werden. Eine spektroskopische Messung dieses Übergangs wird möglich, indem man Strahlung mit einer geeigneten Frequenz  $\omega_0$  verwendet. Es kommt zu Resonanz, bei der der Energieunterschied zwischen beiden Zuständen der eingestrahlten Frequenz entspricht (Gl. 2.3-2).

$$\omega_0 = \Delta E_{\alpha \rightarrow \beta} \cdot \frac{2\pi}{h} = \gamma \cdot B_0 \quad \text{Gl. 2.3-2}$$

$\omega_0$  Larmor-Frequenz

Neben den Wechselwirkungen des Atomkerns mit dem äußeren Magnetfeld müssen auch die Wechselwirkungen der Kerne untereinander berücksichtigt werden, da jeder Kern durch seine Elektronen ein gewisses Magnetfeld erzeugt. Bei Messungen in Lösung wird durch die thermische Bewegung diese Anisotropie der dipolaren Kopplung herausgemittelt und man erhält scharfe Resonanzsignale. In der Festkörper-NMR haben diese dipolaren Kopplungen einen großen Einfluß und man erhält dadurch sehr breite Signale. Durch Rotation der Probe auf einer Achse, die mit der Feldachse des Magnetfeldes den sog. magischen Winkel von  $54,7^\circ$  bildet, kann bei hinreichend hoher Frequenz (3 - 30 kHz) die Anisotropie herausgemittelt werden. Auf diese Weise erhält man durch die MAS-NMR-Spektroskopie auch von Festkörpern scharfe Signale.

Die beobachteten Resonanzsignale werden in charakteristischer Weise von der Umgebung des jeweiligen Kernes beeinflusst. Je nach benachbarter Atomsorte und der Art der Bindung zu dem untersuchten Atom ergeben sich unterschiedliche Resonanzfrequenzen. Ebenso hat die Stärke des Magnetfeldes Einfluß auf die Frequenz. Um vergleichbare Werte für die Resonanzfrequenz zu erhalten, muß für jeden Atomkern auf eine festgelegte Bezugssubstanz geeicht und die Frequenz des Gerätes mitberücksichtigt werden. In einer internationalen Vereinbarung wurde für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie Tetramethylsilan und für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie 85%ige Phosphorsäure als Referenzsubstanz festgelegt. Die unterschiedlichen Resonanzfrequenzen zeigen sich dann zur Referenz um einen kleinen Betrag „verschoben“. Die chemische Verschiebung  $\delta$  berechnet sich nach Gl. 2.3-3. Aufgrund der sehr geringen Unterschiede in den Resonanzfrequenzen wird die chemische Verschiebung in ppm angegeben.

$$\delta = \frac{V_{\text{Substanz}} - V_{\text{Referenz}}}{V_{\text{Referenz}}} \quad \text{Gl. 2.3-3}$$

$\delta$	chemische Verschiebung
$V_{\text{Substanz}}$	Resonanzfrequenz der untersuchten Substanz
$V_{\text{Referenz}}$	Resonanzfrequenz der Referenzsubstanz

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung in Lösung wurde die jeweilige Substanz in möglichst hoher Konzentration in deuteriertem Lösungsmittel gelöst und bei  $25^\circ\text{C}$  in einem NMR-Spektrometer vermessen. Für die Aufnahme der Spektren stand ein 400 MHz

sowie ein 270 MHz NMR-Spektrometer (Jeol EX-400 bzw. Jeol eclipse-270, Fa. Jeol, Tokio) zur Verfügung.

Für die Aufnahme der MAS-NMR-Spektren wurde die jeweilige Substanz fein verrieben und in einen Probenzylinder aus  $\text{ZrO}_2$ -Keramik (Länge 18 mm, Durchmesser 4 mm bzw. Länge 12 mm, Durchmesser 2,5 mm) dicht gefüllt und verschlossen. Die Aufnahmen erfolgten auf einem DSX 500 Avance-NMR-Spektrometer (Fa. Bruker, Karlsruhe).

## 2.4 Thermische Untersuchungen

Da ein System bei jeder Temperatur den Zustand anstrebt, in dem die freie Enthalpie ein Minimum erreicht, kann man durch Temperaturänderung Schmelzvorgänge, Phasenumwandlungen oder Sublimationen genauso beobachten wie Dehydratisierungen, thermische Zersetzungen oder chemische Reaktionen zwischen Substanzen.

Mit Hilfe der Thermogravimetrie ist es möglich, Gewichtsänderungen von Festkörpern in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln. Im dynamischen Verfahren nach *Honda*<sup>[67]</sup> wird die Massenänderung ständig während der kontinuierlichen Temperaturänderung registriert.

In der Differentialthermoanalyse wird die Temperaturänderung der Probe relativ zu einer Referenz während des kontinuierlichen Aufheizens bzw. Abkühlens aufgezeichnet. Dabei werden exotherme oder endotherme Vorgänge in der Probe sichtbar, die sich im Vergleich zur Referenz in einer höheren oder tieferen Temperatur bemerkbar machen.

Für die vorliegende Arbeit wurde eine Thermowaage (TG - DTA 92 24-1600, Fa. Setaram, Caluire) verwendet, die simultan eine thermogravimetrische Analyse und eine Differentialthermoanalyse durchführt.

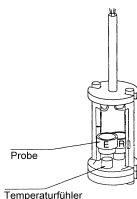


Abb. 2.4-1: Probenträger mit Thermoelement der TG - DTA 92 24-1600, Fa. Setaram.

Dazu wird die zu untersuchende Substanz in einen Korundtiegel eingewogen und dieser auf drei Temperaturfühlern aus Platin / Platin-Rhodium (10% Platin) befestigt. Zusammen mit einem Tiegel mit der Referenzsubstanz (in diesem Fall ein leerer Tiegel) (R) wird die Probe E auf den Probenträger (Abb. 2.4-1) gesetzt. Dieser ist über einen Stab mit einer Spannband-Balkenwaage (Abb. 2.4-2) verbunden. Um den Probenträger herum befindet sich der Ofen.

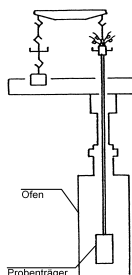


Abb. 2.4-2: Spannband-Balkenwaage der TG - DTA 92 24-1600, Fa. Setaram.

Zum Ausschluß von Fehlern durch verschiedene Aufheizraten, werden die gemessenen Temperaturen für die Auswertung automatisch auf eine Aufheizgeschwindigkeit  $\Delta T = 0 \text{ K / min}$  extrapoliert.

In der Dynamischen-Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) kann sowohl die Wärmekapazität als auch die bei chemischen oder physikalischen Prozessen freiwerdende Wärme, wie Reaktions-, Mischungs-, Lösungs- oder Schmelzwärme, ermittelt werden. Dazu wird der Heizstrom gemessen, der nötig ist, um die Probe auf eine bestimmte Temperatur zu erwärmen. Bei der hier verwendeten Meßtechnik mit Leistungskompensation wird neben der Probe eine Referenz durch eine separate Heizung erwärmt. Gemessen wird die im Vergleich zur Referenz zusätzlich erforderliche Differenz im Heizstrom, die nötig ist, um Proben- und Referenztiegel auf gleicher Temperatur zu halten. Diese Heizstromdifferenz ist direkt proportional zur Enthalpie des beobachteten Überganges. Zur Messung von Abkühlkurven wird die Meßzelle mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Dazu werden Aluminiumtiegel mit  $30 \text{ mm}^3$  Probenvolumen eingesetzt.

In dieser Arbeit wurden thermisch induzierte Phasenübergänge mit Hilfe der DSC untersucht. Dazu stand eine DSC141 (Fa. Setaram, Caluire) zur Verfügung.

## Spezieller Teil

### 3. Edukte

#### 3.1 Bezugsquellen

Die Bezugsquellen und die Reinheit bzw. Reinigung der verwendeten Ausgangssubstanzen sind in Tab. 3.1-1 aufgeführt. Alle Lösungsmittel wurden entweder vor ihrer Verwendung in geeigneter Weise getrocknet<sup>[68]</sup> oder in trockener Form vom Arbeitskreis Prof. Dr. M. Herberhold, Universität Bayreuth, zur Verfügung gestellt.

Tab. 3.1-1: Bezugsquellen und Reinheit der verwendeten Chemikalien.

Edukt	Reinheit	Bezugsquelle	Behandlung
KSCN	98,5 %	Fa. Fluka	Sublimation
P <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	purum dest.	Fa. Fluka	
Kationentauscher I		Fa. Merck	
Ar	4.8; 99,98 %	Fa. Linde / Fa. Messer	
LiOH	98 %	Fa. Merck	
LiCl	purum p.a.	Fa. Acros	
NH <sub>3</sub>	25 % in H <sub>2</sub> O	Fa. Merck	
N,N-Dimethylacetamid	> 98 %	Fa. Fluka	Destillation über CaO
SOCl <sub>2</sub>	> 99 %	Fa. Fluka	
HCl	37 %, techn.	Fa. Biesterfeld	

#### 3.2 K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O

##### 3.2.1 Synthese

K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] wurde nach der von *Fluck* et al. beschriebenen Methode<sup>[40]</sup> aus KSCN und P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> unter Inertgasatmosphäre in der Schmelze dargestellt. Dazu wurden 29,16 g KSCN im Dreihalskolben bei 200 °C geschmolzen. Anschließend wurden in kleinen Portionen 11,17 g P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> dazugegeben, wobei nach jeder Zugabe die Gasentwicklung abgewartet wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann für zwei Stunden bei 200 °C gehalten und anschließend auf 0 °C abgekühlt.

Zur Extraktion von K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] wurde die erstarrte Schmelze mit 40 ml H<sub>2</sub>O versetzt und 20 min gekocht. Dabei wurde überschüssiges KSCN in Lösung gebracht und nicht verbrauchtes P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> zersetzte sich zu Phosphorsäure und H<sub>2</sub>S. Nachdem die Lösung im

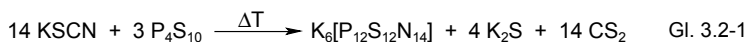


Eisbad zwei Stunden gekühlt worden war, wurde der sich abscheidende Feststoff abfiltriert und mit einem kalten Ethanol-Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 1:1) gewaschen. Der zurückbleibende Feststoff wurde nochmals mit 20 ml H<sub>2</sub>O aufgekocht und abfiltriert. Aus der braunen Lösung schied sich das Produkt in Form transparenter farbloser Kristalle ab.

Das Produkt wurde durch IR-, Raman- (Abb. 3.2-3) und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen (Singulett, 30,2 ppm, D<sub>2</sub>O, 101,3 MHz, 25 °C) sowie Pulverdiffraktometrie (Abb. 3.2-4) identifiziert und die Reinheit durch Elementaranalytik (K gef. 13,64 (ber. 17,62), P 25,78 (27,92), S 26,66 (28,90), N 14,41 (14,73), H 1,57 (1,21) Gew.%) aus Verbrennungsanalyse bzw. ICP-AAS bestätigt.

### 3.2.2 Möglicher Bildungsmechanismus

Die Bildung des komplexen Anions [P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]<sup>6-</sup> mit der ungewöhnlichen Käfigstruktur wurde erstmals von *Fluck* et al. beschrieben<sup>[40]</sup>. In einer Reaktion von geschmolzenem KSCN mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> bilden sich neben großen Mengen CS<sub>2</sub> die Salze K<sub>2</sub>S sowie K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] (Gl. 3.2-1).



Für die Bildung des käfigartigen Anions wird ein nucleophiler Angriff des SCN<sup>-</sup>-Ions am Phosphoratom von P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> unter Ausbildung von PS(NCS)<sub>3</sub> diskutiert<sup>[40]</sup>.

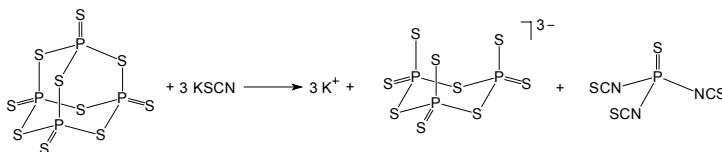


Abb. 3.2-1: Vermuteter erster Reaktionsschritt bei der Bildung von K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>].

Die weiteren von *Fluck* et al. formulierten Reaktionsschritte erklären zwar die Bildung der zweifach und dreifach koordinierten Stickstoffatome in der Struktur, aber nicht die Bildung dieses ungewöhnlichen Käfigs. Aus geometrischen Überlegungen zeigt sich, daß ein Angriff des  $NCS^-$ -Ions auf das  $P_4S_{10}$ -Gerüst mit anschließender Öffnung bereits zu einer Doppelwannen-Gruppierung des Käfiggerüstes führt (Abb. 3.2-2).

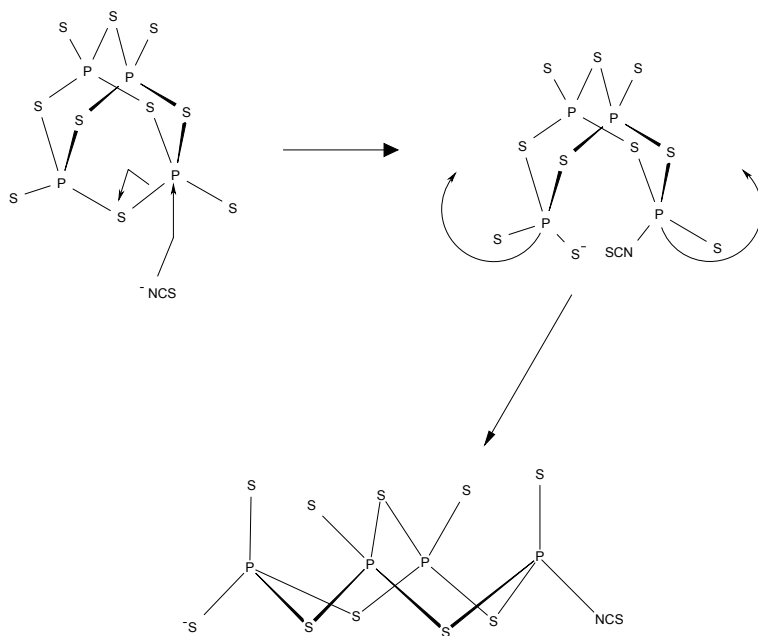


Abb. 3.2-2: Schematische Darstellung der Wannenbildung.

Von diesem Doppelwannenfragment ausgehend kann dann die beschriebene Substitution der Schwefelatome durch Stickstoffatome des  $SCN^-$ -Ions unter Abspaltung von  $CS_2$  erfolgen. Durch Bildung neuer  $P-N$ -Bindungen entsteht durch Ringschluß der  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfig.

### 3.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 3.2-1 sind die Lagen der im IR- und Raman-Spektrum beobachteten Banden und ihre Zuordnung angegeben. In Abb. 3.2-3 ist das IR-Spektrum in Transmission und das Raman-Spektrum in Absorption wiedergegeben. Im Bereich oberhalb von 3400 cm<sup>-1</sup> finden sich die für die O–H-Schwingung des Wassers typischen Banden, die durch Wasserstoffbrückenbindungen stark verbreitert sind. Die P–N-Valenzschwingungen liegen im Bereich von 1200 bis 700 cm<sup>-1</sup>. Die Valenzschwingung der P–N–P-Brücke enthält einen partiellen Doppelbindungscharakter und liegt bei 1147 cm<sup>-1</sup>. Mit 1201, 1213 bzw. 1264 cm<sup>-1</sup> findet man auch in Aminophosphazenen, die eine formale Doppelbindung P=N aufweisen<sup>[69–71]</sup>, ähnliche Bereiche. Die Schwingung bei 541 cm<sup>-1</sup> ist typisch für die P–S-Valenzschwingung. In SP(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(S)NP(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> liegen ebenfalls SPN<sub>3</sub>-Tetraeder vor. Hier treten die Banden bei 598 bzw. 568 cm<sup>-1</sup> auf<sup>[71, 72]</sup>.

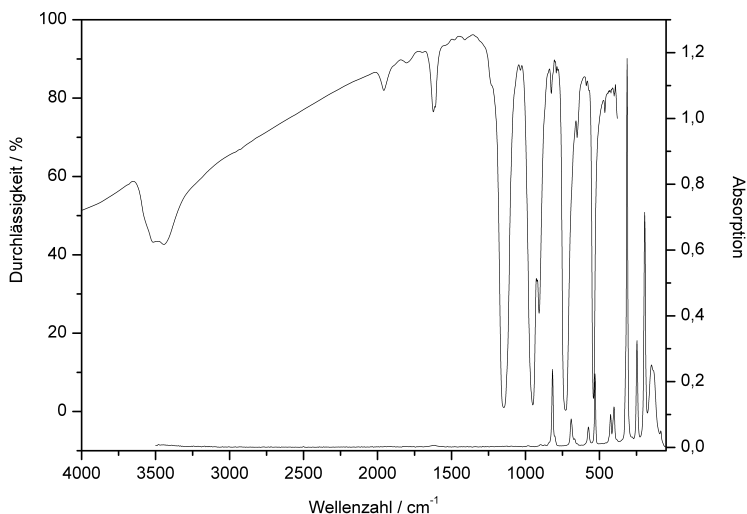


Abb. 3.2-3: IR- und Raman-Spektrum von K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O. Das IR-Spektrum ist in Transmission, das Raman-Spektrum in Absorption aufgetragen.

Tab. 3.2-1: Die in IR- und Raman-Spektren beobachteten Banden und ihre Zuordnung.

Beobachtete Frequenz / $cm^{-1}$		Zuordnung
IR-Spektrum	Raman-Spektrum	
3445 (m, br)		$\nu(H_2O)$
1623 (m)		$\delta(H_2O)$
1147 (s)		$\nu_{as}(P-N-P)$
	817 (m)	$\nu_s(P-N-P)$
950 (s)		$\nu_{as}(NP_3)$
729 (s)	692 (w, br)	$\nu_s(NP_3)$
	574 (w, br)	$\delta(P-N-P)$
541 (s)	530 (m)	$\nu_s(P-S)$
	426 (m)	} $\delta(NP_3)$
	403 (m)	
	314 (s)	} $\nu_{Gerüst}$
	246 (m)	
	194 (s)	
	148 (m, br)	
	136 (m, br)	
	86 (w)	

### 3.2.4 Strukturbestimmung

Der Vergleich des gemessenen Pulverdiagrammes mit den in der PC-PDF-Datenbank<sup>[73]</sup> hinterlegten Daten (Abb. 3.2-4) zeigt für die Reflexlagen eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Allerdings zeigen sich vorallem bei den Reflexen 006 (8,74°), 102 (9,34°) und 104 (10,62°), aber auch zwischen 15 und 25°, deutliche Intensitätsunterschiede.

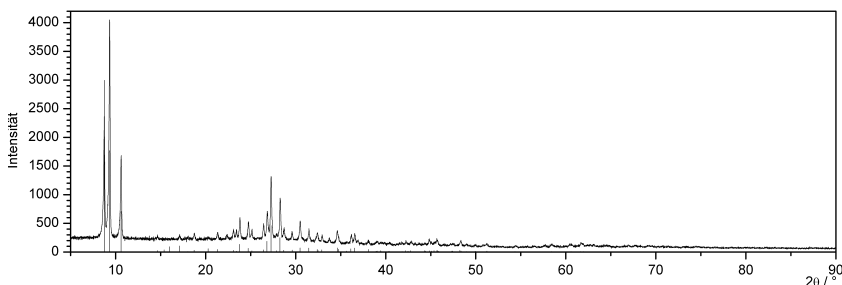


Abb. 3.2-4: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Cu-K<sub>α1</sub>) von K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O mit Linien der entsprechenden Verbindung (PC-PDF-Nr.: 70-0222) aus der PC-PDF-Datenbank<sup>[73]</sup> unterlegt.

Da die Qualität der in der Literatur zu findenden Einkristallstrukturlösung<sup>[40]</sup> unbefriedigend war, wurde von den erhaltenen Kristallen Röntgenbeugungsmessungen am Pulver zur Gitterkonstantenbestimmung und am Einkristall zur Strukturbestimmung und -verfeinerung durchgeführt.

Die Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O gelang im trigonalen Kristallsystem (Tab. 3.2-2). Die Daten der Gitterkonstantenverfeinerung, die mit Hilfe des Programmes S-TREOR99 gelang, ist im Anhang unter Kap. 12.1 aufgeführt. Durch die Profilanpassung und Gitterkonstantenverfeinerung mit Rietveld-Methoden durch das Programm GSAS (Abb. 3.2-5) wurde die Richtigkeit der Gitterkonstanten bestätigt.

Tab. 3.2-2: Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchung und Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung von  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$ .

Diffraktometer	STOE Stadi P	
Strahlung	Cu-K $_{\alpha 1}$ (Ge-Monochromator), $\lambda = 154,056$ pm	
Meßtemperatur / K	293(2)	
Anzahl der Reflexe	27	
Bereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	
Kristallsystem	trigonal	
Verfeinerungsprogramm	S-TREOR99	GSAS (Rietveld-Algorithmus)
Gütefaktoren	M20 = 13	$R_p = 0,0594$ ; $R_{wp} = 0,075$ ; $\chi^2 = 0,5636$
Gitterkonstanten / pm	a = 1149,0(2)	a = 1149,71(3)
	c = 6053(25)	c = 6061,7(2)
Elementarzellvolumen / pm <sup>3</sup>	6921,07 · 10 <sup>6</sup>	6939,1 · 10 <sup>6</sup>

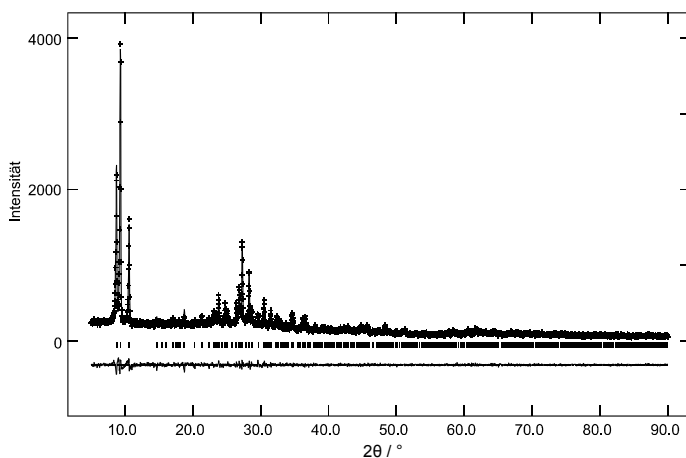


Abb. 3.2-5: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten von  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$ . Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Für die Einkristallstrukturanalyse und zur Datensammlung von K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O wurde ein Kristall der Abmessungen 0,38 · 0,52 · 0,76 mm<sup>3</sup> ausgewählt und auf einem Siemens P4-Diffraktometer vermessen. Aus den 9268 gemessenen Reflexen wurden dann nach der Mittelung in der Laue-Klasse  $\bar{3}m$  2088 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten. Von diesen konnten 1818 als beobachtet ( $F_o^2 \geq 2 \sigma(F_o^2)$ ) eingestuft werden. Anhand der Auslöschungsbedingungen des Datensatzes ergaben sich die möglichen Raumgruppen  $R3c$  und  $R\bar{3}c$ , wobei nur eine Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $R\bar{3}c$  zu sinnvollen Ergebnissen führte. Die Lagen der schwereren Atome Phosphor und Schwefel wurden durch Direkte Methoden ermittelt. Nach der Verfeinerung der Atomkoordinaten von P und S gelang die Bestimmung der Position der N-, O- und K-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese. Wegen des hohen Mobilitätsgrades der Kationen bzw. Sauerstoffatome des Kristallwassers war es nicht möglich, die Lage der Wasserstoffatome eindeutig zu bestimmen. Die endgültige Verfeinerung aller Ortsparameter mit anisotropen Temperaturfaktoren aller Atome gegen  $F^2$  konvergierte mit  $R1 = 0,1359$  und  $wR2 = 0,3940$ . Diese extrem hohen R-Werte sind zum einen auf die hohen Auslenkungsparameter sowie eine statistische Fehlordnung der Sauerstoffatome zurückzuführen. Weiterhin nimmt die Intensität der Reflexe ab 38° stark ab. Der Einkristall wurde jedoch bis zu Winkeln von 60° gemessen und der Datensatz für die Strukturbestimmung nicht beschränkt, so daß in die Berechnung der R-Werte viele sehr intensitätsschwache Reflexe einbezogen wurden. Dies hat vorallem auf den gewichteten R-Wert erheblichen Einfluß (vgl. Kap. 2.1.3), was seinen sehr hohen Wert erklärt. Die Parameter der Kristallstrukturbestimmung finden sich in Tab. 3.2-3, Tab. 3.2-4 zeigt ausgewählte interatomare Abstände und Winkel. Die verfeinerten Ortsparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tab. 12.1-1 und Tab. 12.1-2 zusammengestellt.

Tab. 3.2-3: Parameter der Kristallstrukturbestimmung K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O.

Formel	K <sub>6</sub> [P <sub>12</sub> S <sub>12</sub> N <sub>14</sub> ] · 8 H <sub>2</sub> O
Molmasse / g · mol <sup>-1</sup>	1331,23
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Vierkreisdiffraktometer	P4, Fa. Siemens, Karlsruhe
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073$ pm
Gitterkonstanten / pm	$a = 1142,37(5)$ $c = 6009,6(3)$
Zellvolumen / pm <sup>3</sup>	$6791,9(5) \cdot 10^6$
Formeleinheiten / Zelle	6
Röntgenogr. Dichte / g · cm <sup>-3</sup>	1,953
F(000)	3984
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	1,603
Meßtemperatur / K	293
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	$0,76 \cdot 0,52 \cdot 0,38$
Kristallfarbe	farblos
Meßbereich	$2,03^\circ \leq \theta \leq 29,45^\circ$
h, k, l	$-15 \leq h \leq 15$ ; $-15 \leq k \leq 9$ ; $-21 \leq l \leq 81$ ; 2 Oktanten
Scan-Modus	$\omega$ -Scan
Anzahl gemessener Reflexe	9268
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2086 ( $R_{\text{int}} = 0,0396$ )
Anzahl beobachteter Reflexe	1818 ( $F_o^2 \geq 2 \sigma(F_o^2)$ )
Verfeinerte Parameter	83
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption
Absorptionskorrektur	empirisch, $\Psi$ -Scan
min. / max. Transmission	0,8184 / 0,9468
min. / max. Restelektronendichte / e · Å <sup>-3</sup>	-2,731 / 5,008
GOF	1,106
R-Werte	$R1 = 0,1359$ für 1819 Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; $wR2 = 0,3940$ für alle Reflexe
Wichtung	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0,2482 P)^2 + 425,5512 P$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$



Aufgrund der besseren Intensitätsverhältnisse sowie der relativ niedrigeren R-Werte spiegelt diese Strukturlösung die Realität besser wider. Ebenso zeigt der Vergleich des gemessenen mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiagrammes keine Abweichungen, sondern insbesondere in den Intensitäten der Reflexe eine gute Übereinstimmung (Abb. 3.2-6).

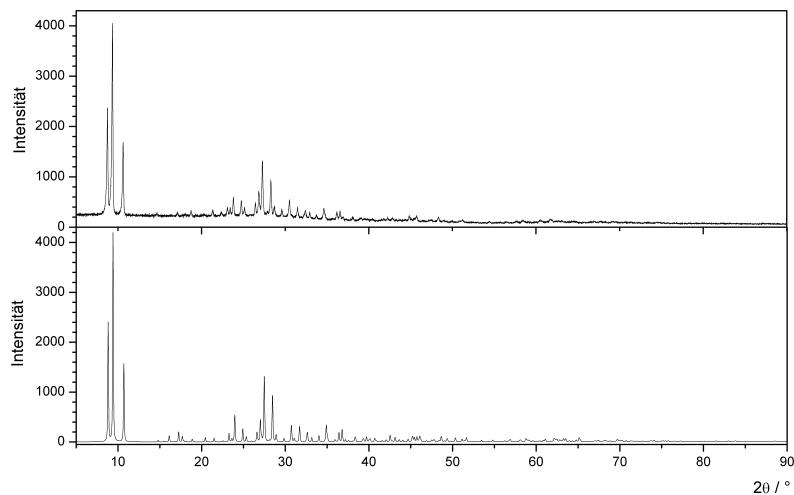


Abb. 3.2-6: Pulverdiffraktogramm von  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . Das gemessene Pulverdiagramm (oben) ist dem aus den Daten der Strukturverfeinerung simulierten Diagramm (unten) gegenübergestellt.

### 3.2.5 Grundsätzliches zum Aufbau des Käfiggerüstes

Im Gegensatz zu den bekannten Käfigstrukturen vom Adamantan-, Cuban- oder  $\beta$ -Käfig-Typ weist dieser Käfig eine in der Literatur bisher kaum beschriebene Struktur auf. Der Käfig besteht aus zwölf  $A(X)Y_3$ -Tetraedern, die ausschließlich über die drei Ecken der Y-Atome miteinander verknüpft sind (Abb. 3.2-7). Drei Tetraeder sind dabei so miteinander verbunden, daß ein Dreier-Ring  $A_3Y_3$  in Wannenkonformation entsteht. Der vierte Koordinationspartner X des Zentralatoms ist an dem Aufbau des Gerüstes nicht beteiligt und zeigt nach außen. Jeweils zwei Dreier-Ringe haben drei Atome gemeinsam und bilden eine Doppelwanne.

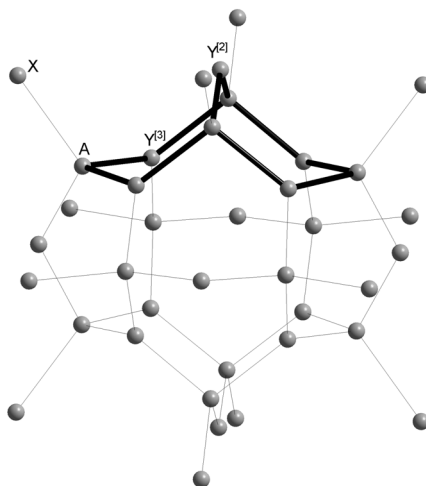


Abb. 3.2-7: Schematische Darstellung des  $A_{12}X_{12}Y_{14}$ -Käfigs. Die Doppelwanne ist zur Verdeutlichung fett eingezeichnet.

In dieser Doppelwanne existieren zwei verschieden koordinierte Y-Atome; das Y-Atom, das beide Wannen gemeinsam haben ( $Y^{[2]}$ ), ist zweifach umgeben, die vier anderen Y-Atome stellen die Verbindung zu weiteren Doppelwannen her und sind dreifach koordiniert ( $Y^{[3]}$ ). Diese  $Y^{[3]}$ -Atome bilden die Ecken eines Würfels (Abb. 3.2-8). Jede Würfelfläche wird von einer A- $Y^{[2]}$ -A-Brücke überkappt.

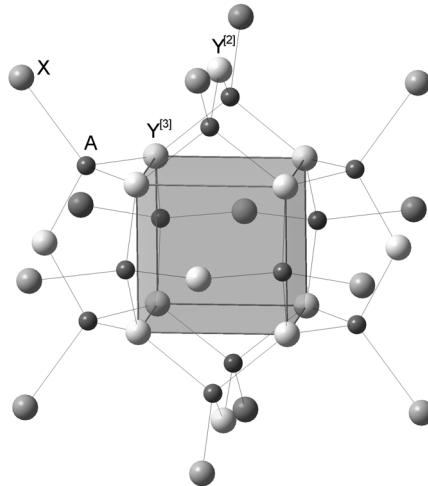
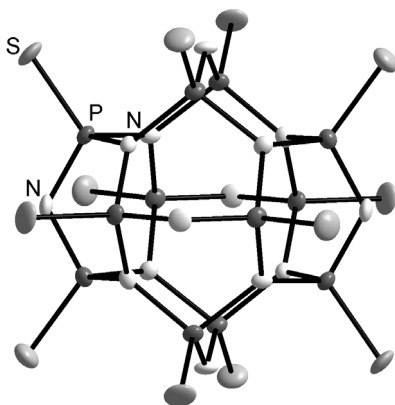


Abb. 3.2-8: Schematische Darstellung des A<sub>12</sub>X<sub>12</sub>Y<sub>14</sub>-Käfigs. Der Würfel aus Y<sup>[3]</sup>-Atomen ist grau eingezeichnet.

In idealer Konformation besitzt der Käfig kubische Symmetrie. Entlang der Raumdiagonale des Würfels befindet sich eine dreizählige Drehachse. Jeweils zwei gegenüberliegende A-Y<sup>[2]</sup>-A-Brücken liegen in einer Spiegelebene, die sich senkrecht zu einer zweizähligen Drehachse durch zwei Y<sup>[2]</sup>-Atome befindet. Im Schwerpunkt des Käfigs befindet sich das Inversionszentrum. Es ergibt sich somit die Punktgruppe  $2/m\bar{3}$  bzw.  $T_h$  für den Käfig.

Unterschiede und Abweichungen von dieser Idealkonformation zeigen sich in verschiedenen Bindungslängen und -winkeln in den Sechsrings sowie in größeren oder kleineren Abständen zwischen den Schwerpunkten und den Y<sup>[3]</sup>-Atomen.

### 3.2.6 Strukturbeschreibung



Zentrales Strukturelement in K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O ist der unter 3.2.5 beschriebene Käfig, der aus P- und N-Atomen aufgebaut ist (Abb. 3.2-9). Jedes Phosphoratom ist tetraedrisch von einem Schwefel- und drei Stickstoffatomen umgeben. Acht der Stickstoffatome (N<sup>[3]</sup>) verbrücken jeweils drei Phosphoratomte und bilden die Ecken des Würfels.

Abb. 3.2-9: Struktur des Käfiganions in K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O.  
Die Schwingungsellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tab. 3.2-4: Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) in K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O (Standardabweichung in Klammern).

P1–S1	193,8(3)	P2–S2	194,1(3)	K1–O1	263(3)
P1–N2 <sup>[2]</sup>	158,8(7)	P2–N2 <sup>[2]</sup>	160,8(7)	K1–O2	292(2)
P1–N1 <sup>[3]</sup>	171,6(2)	P2–N3 <sup>[3]</sup>	168,9(7)	O1–O2	183(4)
P1–N3 <sup>[3]</sup>	171,6(7)	P2–N3 <sup>[3]</sup>	172,2(7)	O1–O1	241(3)
				O1–O2	280(3)
				O2–O2	290(4)
				N2 <sup>[2]</sup> –O2	299(3)
N2 <sup>[2]</sup> –P1–N1 <sup>[3]</sup>	106,2(3)	N2 <sup>[2]</sup> –P2–N3 <sup>[3]</sup>	106,0(3)	P1–N1 <sup>[3]</sup> –P1	119,3(2) (3x)
N2 <sup>[2]</sup> –P1–N3 <sup>[3]</sup>	104,8(4)	N2 <sup>[2]</sup> –P2–N3 <sup>[3]</sup>	104,1(3)	P1–N2 <sup>[2]</sup> –P2	122,8(4)
N1 <sup>[3]</sup> –P1–N3 <sup>[3]</sup>	102,6(4)	N3 <sup>[3]</sup> –P2–N3 <sup>[3]</sup>	102,4(4)	P2–N3 <sup>[3]</sup> –P1	120,2(4)
N2 <sup>[2]</sup> –P1–S1	116,0(3)	N2 <sup>[2]</sup> –P2–S2	116,4(3)	P2–N3 <sup>[3]</sup> –P2	119,8(4)
N1 <sup>[3]</sup> –P1–S1	113,7(4)	N3 <sup>[3]</sup> –P2–S2	113,6(3)	P1–N3 <sup>[3]</sup> –P2	118,9(4)
N3 <sup>[3]</sup> –P1–S1	112,2(3)	N3 <sup>[3]</sup> –P2–S2	112,9(3)		

Wie aus Tab. 3.2-4 zu ersehen ist, sind die Stickstoffatome N<sup>[3]</sup> nahezu planar koordiniert und ihre Winkelsummen betragen annähernd 360°. Die Umgebung der übrigen sechs Stickstoffatome N<sup>[2]</sup> ist gewinkelt (etwa 123°) und besteht aus zwei Phosphoratomen (P–N<sup>[2]</sup>–P). Auf diese Art bilden sich P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Sechsringe, die ausschließlich Wannen-Konformation aufweisen (Abb. 3.2-10).

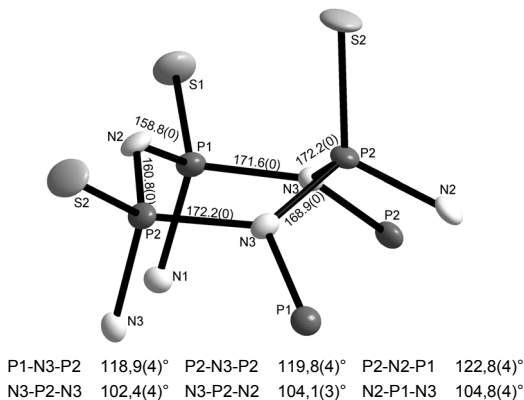


Abb. 3.2-10: P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Sechsringe in Wannenform. Die Bindungslängen (in pm) stehen parallel zu den jeweiligen Bindungen (Standardabweichung in Klammern). Die Schwingungsellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die P–N<sup>[3]</sup>-Bindungslängen sind hier mit 169 bis 172 pm erwartungsgemäß länger als die Bindungslängen P–N<sup>[2]</sup> (159 bis 161 pm). Andere molekular aufgebaute P–N-Verbindungen wie P<sub>6</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub> <sup>[74]</sup> weisen mit 172 bis 173 pm für eine P–N<sup>[3]</sup>-Bindung ähnliche Größenordnungen auf. Auch in den kondensierten P–N-Verbindungen α-P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, HP<sub>4</sub>N<sub>7</sub> und K<sub>3</sub>P<sub>6</sub>N<sub>11</sub>, die neben N<sup>[2]</sup> auch N<sup>[3]</sup> enthalten, tritt diese Situation in vergleichbarer Weise auf <sup>[75 - 77]</sup>.

Das Käfiganion ist inversionssymmetrisch, das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte auf dem Schwerpunkt des Käfigs. Die Elementarzelle enthält sechs Käfiganionen (Abb. 3.2-12). Der Schwerpunkt der Käfige befindet sich exakt auf jeder Ecke der Elementarzelle sowie auf den Kantenmitten der c-Achse. Weitere Käfiganionen sind um die rhomboedrisch zentrierten Positionen angeordnet.

Ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen zieht sich durch die Elementarzelle, das die einzelnen Käfiganionen über die zweifach verbrückten N-Atome verbindet (Abb. 3.2-11). Die Abstände der einzelnen Akzeptoratome O und N wurden mit dem Programm PARST97<sup>[78]</sup> ermittelt und sind in Tab. 3.2-4 wiedergegeben. Wie schon erwähnt, konnten jedoch keine Wasserstoffpositionen ermittelt werden, so daß sich die Diskussion der möglichen H-Brücken allein auf geometrische Überlegungen stützt. Es bilden sich von allen  $N^{[2]}$  aus große Ringe aus acht Sauerstoffatomen und jeweils einer  $N^{[2]}-P-N^{[3]}-P-N^{[2]}$ -Einheit aus den beiden miteinander verbundenen Käfiganionen. Jeder Käfig ist von sechs Ringen umgeben. Der minimale Abstand in diesen Ringen beträgt zwischen den zwei  $N^{[2]}$  722,9 pm. Leicht oberhalb und unterhalb der Ringebene befinden sich pro Ring je zwei Kaliumionen, die im Abstand von 262,7 pm bzw. 291,9 pm an Sauerstoff koordinieren.

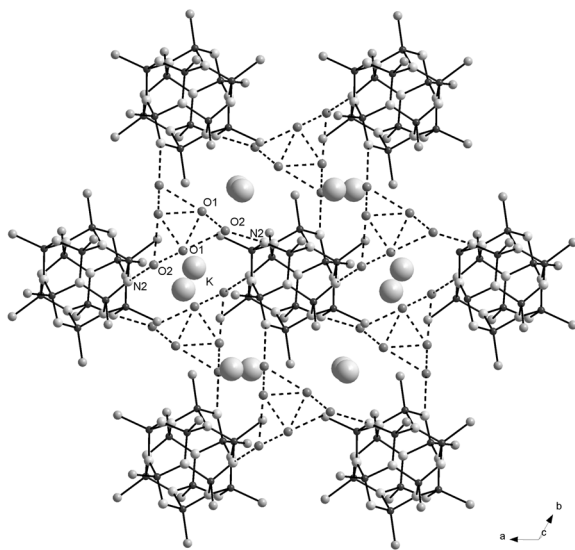


Abb. 3.2-11: Netzwerk der Wasserstoffbrücken (gestrichelt) in  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$ .

Bei der räumlichen Betrachtung der Elementarzelle entlang [100] (Abb. 3.2-12) zeigt sich, daß sich die Ringe zu Kanälen anordnen, die den Kristall in Richtung [100] und symmetrieäquivalent in Richtung [010] durchziehen. Innerhalb der größten Ringe halten sich die Kaliumatome auf. Diese Kanäle separieren die Käfiganionen so voneinander, daß eine schichtähnliche Anordnung schräg durch die Elementarzelle erfolgt. Ebenso tritt eine solche Anordnung entlang der Flächendiagonale [110] auf (Abb. 3.2-13). Zusätzlich

befinden sich in beiden Blickrichtungen noch  $K^+$ -Ionen zwischen den hintereinander liegenden Käfiganionen.

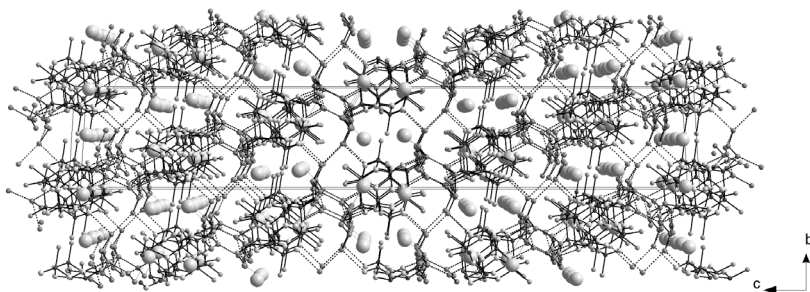


Abb. 3.2-12: Anordnung von  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  in der Elementarzelle; Blickrichtung entlang [100].

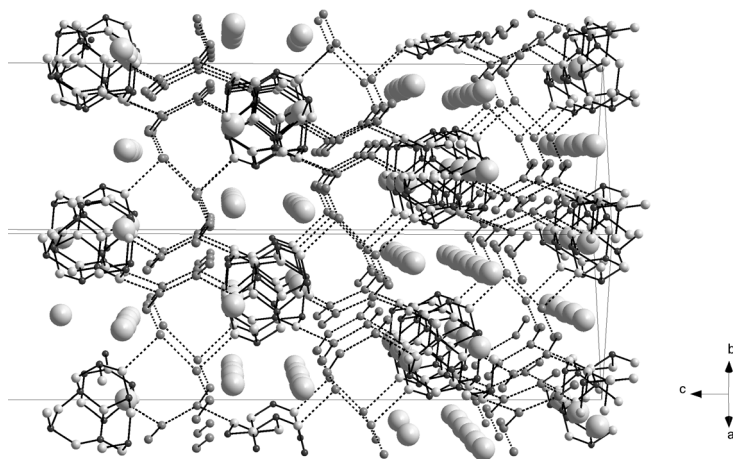


Abb. 3.2-13: Ausschnitt der Anordnung von  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  im Kristall (halbe Elementarzelle); Blickrichtung entlang [110].

Beim Blick entlang [001] (Abb. 3.2-14) fällt auf, daß die Kaliumionen rund um das Käfiganion angeordnet sind und Hohlräume mit 310 pm Durchmesser zu erkennen sind, die frei von Molekülen oder Ionen sind.

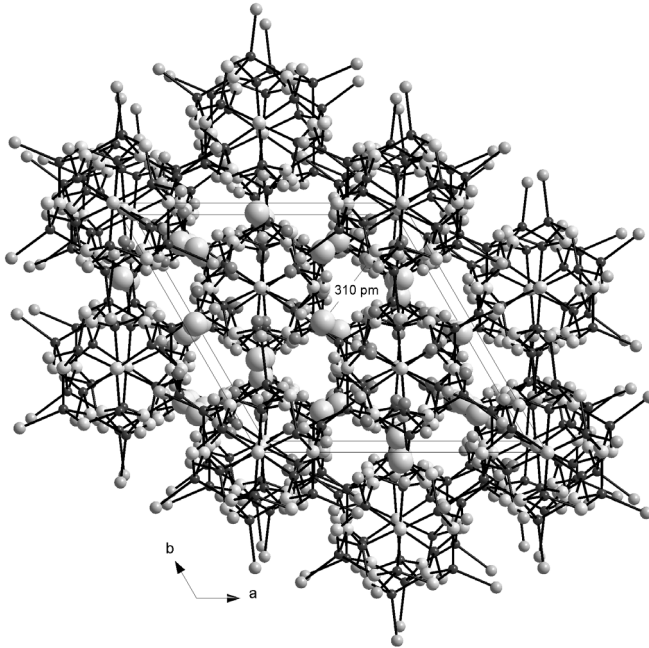


Abb. 3.2-14: Anordnung von  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  im Kristall; Blickrichtung entlang [001].

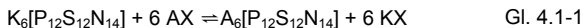


## 4. P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O

### 4.1 Einführung

Neben dem von *Fluck* et al. erwähnten Kaliumsalz K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O <sup>[40]</sup> findet sich in der Literatur keine weitere Verbindung dieser Substanzklasse. Es war daher interessant festzustellen, ob die korrespondierende Säure herzustellen und unter Normalbedingungen stabil ist. Ebenso galt es, den strukturellen Aufbau aufzuklären und die Eigenschaften zu bestimmen. Am Anfang standen daher Überlegungen nach einem geeigneten Syntheseverfahren für die korrespondierende Säure. Da das K<sup>+</sup>-Ion am Aufbau der Kristallstruktur nur untergeordnet beteiligt ist und das [P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]<sup>6-</sup>-Anion außerdem eine große Stabilität besitzt, sollte es möglich sein, durch geeignete Reaktionen aus dem Salz die freie Säure herzustellen.

Metathesereaktionen gemäß der allgemeinen Form in Gl. 4.1-1 bieten die Möglichkeit, eine Art von Kationen K<sup>+</sup> gegen eine andere Art A<sup>+</sup> auszutauschen.



Um das gewünschte Produkt zu erhalten, ist eine Verschiebung der Gleichgewichtslage nötig. Dies könnte etwa durch unterschiedliche Löslichkeiten der Edukte und Produkte geschehen. Bildet sich ein schwerlösliches Salz KX, nimmt die Konzentration der K<sup>+</sup>-Ionen in der Lösung ab. Dadurch verschiebt sich die Gleichgewichtslage, und das entsprechende Produkt KX wird nachgebildet. Auf diese Weise wird natürlich auch das andere Produkt gebildet und man erhält eine nahezu vollständige Umsetzung zu den gewünschten Produkten. Die Trennbarkeit zwischen Produkt A<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] und Edukt K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] hängt von einer genügend großen Löslichkeitsdifferenz ab. Im vorliegenden Fall besteht die Schwierigkeit darin, daß sich die Löslichkeiten beider Produkte in Wasser nicht genügend unterscheiden.

Die gute Wasserlöslichkeit bietet allerdings die Chance, die Metathesereaktion durch einen Ionentauscher in zwei Teilschritten ablaufen zu lassen. Hierbei wird der Austausch in zwei zeitlich getrennte Teilreaktionen zerlegt. Zuerst wird der Ionentauscher mit dem gewünschten Kation belegt. Anschließend findet der Ionenaustausch am komplexen Anion [P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]<sup>6-</sup> gemäß dem in Kapitel 1.2 beschriebenem Verfahren statt.

## 4.2 Synthese

Aus  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}]$  kann gemäß Gl. 4.1-1 durch Kationenaustausch in wäßriger Lösung die ungeladene molekular aufgebaute Säure  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  erhalten werden. Dazu läßt man stark sauren Kationenaustauscher (14,08 g, 16 ml Schüttvolumen, Kationenaustauscher I, Fa. Merck, Kapazität  $\geq 1,7$  mmol / ml) in Wasser zwei Stunden quellen und anschließend wird er mit 100 ml 3 M Salzsäure mit Protonen beladen. Der Ionenaustauscher wird danach solange mit  $H_2O$  gewaschen, bis das Eluat pH-neutral reagiert. 3,98 g (2,75 mmol)  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  werden in 50 ml  $H_2O$  gelöst und auf den vorbereiteten Ionenaustauscher gegeben, um dann langsam (30 Tropfen / min) durch die Säule geführt zu werden. Aus der erhaltenen Lösung kristallisieren 2,79 g (2,30 mmol, 83,6 %)  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  in Form farbloser transparenter Kristalle von hexagonalem Habitus aus.

Die analytische Zusammensetzung wurde durch Verbrennungsanalyse bzw. ICP-AAS ermittelt und beträgt: P gef. 30,53 (ber. 30,70), S 29,03 (31,78), N 16,27 (16,20), H 3,05 (2,83) Gew.%. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (101,3 MHz,  $D_2O$ , 25 °C) zeigt erwartungsgemäß ein Singulett bei 27,5 ppm.

## 4.3 Röntgenographische Untersuchungen

### 4.3.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Durch eine Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  wurde primitive Kristallmetrik mit den Gitterkonstanten  $a = 1124,7(4)$  pm,  $b = 1125,5(7)$  pm,  $c = 1118,9(9)$  pm,  $\alpha = 119,63(5)^\circ$ ,  $\beta = 119,37(4)^\circ$ ,  $\gamma = 80,19(6)^\circ$  (Verfeinerung unter 12.2) ermittelt. Diese konnte auch durch eine Profilanpassung mit Hilfe von GSAS (Abb. 4.3-1) bestätigt werden.

Tab. 4.3-1: Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen und Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung von P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O.

Diffraktometer	Siemens D 5000	
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> (Ge-Monochromator), λ = 154,056 pm	
Meßtemperatur / K	293(2)	
Anzahl der Reflexe	64	
Bereich	5° ≤ 2θ ≤ 90°	
Kristallsystem	triklin	
Verfeinerungsprogramm	S-TREOR99	GSAS (Rietveld-Algorithmus)
Gütefaktoren	M20 = 14	R <sub>p</sub> = 0,0508; R <sub>wp</sub> = 0,0733; χ <sup>2</sup> = 2,36
Gitterkonstanten / pm, °	a = 1124,7(4)	a = 1132,2(7)
	b = 1125,5(7)	b = 1125,6(5)
	c = 1118,9(9)	c = 1122,2(5)
	α = 119,63(5)	α = 119,322(3)
	β = 119,37(4)	β = 119,730(3)
	γ = 80,19(6)	γ = 80,492(4)
Zellvolumen / pm <sup>3</sup>	1068,1 · 10 <sup>6</sup>	1077,1 · 10 <sup>6</sup>

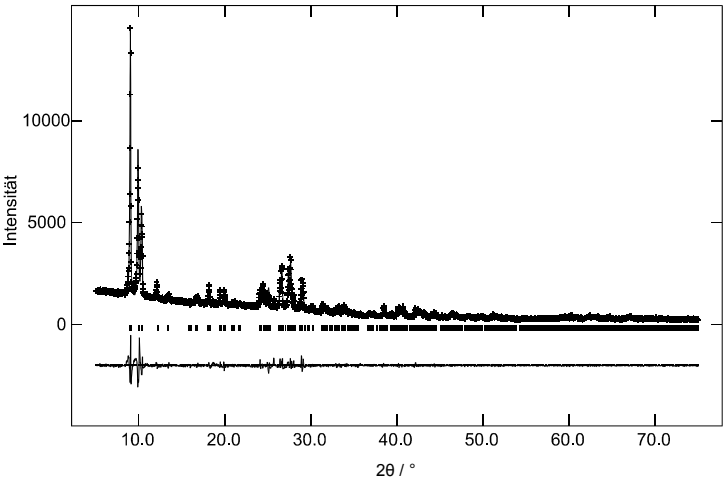


Abb. 4.3-1: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten von P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O. Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

#### 4.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Zur Strukturaufklärung von  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  wurde ein  $0,28 \cdot 0,10 \cdot 0,08 \text{ mm}^3$  großer Einkristall unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Bei  $-100^\circ\text{C}$  wurden auf einem Siemens P4 Diffraktometer 7112 Reflexe registriert und nach Mittelung in der Laue-Klasse  $\bar{1} 6220$  symmetrie-unabhängige Reflexe erhalten, wovon 4519 als beobachtet ( $F_o^2 \geq 2 \sigma(F_o^2)$ ) eingestuft werden konnten ( $R_{\text{int}} = 0,0376$ ). Es ergaben sich als mögliche Raumgruppen  $P1$  und  $P\bar{1}$ , wobei allerdings nur die Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  zu sinnvollen Ergebnissen führte. Die Lagen der P- und S-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten konnten in der Differenz-Fourier-Synthese auch die Stickstoff- und Sauerstoffatome eindeutig lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Auslenkungsparameter wurden auch die Positionen der Wasserstoffatome an Stickstoff und Sauerstoff durch Differenz-Fourier-Synthese bestimmt. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Temperaturfaktors (1,2-facher Wert des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die endgültige Verfeinerung aller Ortsparameter mit anisotropen Temperaturfaktoren aller Nicht-Wasserstoff-Atome gegen  $F^2$  konvergierte mit  $R1 = 0,0547$  und  $wR2 = 0,1360$ . Die Parameter der Kristallstrukturbestimmung finden sich in Tab. 4.3-2 sowie ausgewählte interatomare Abstände in Tab. 4.3-3. Die verfeinerten Atomparameter sind im Anhang Kap. 12.2 in Tab. 12.2-1, die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter in Tab. 12.2-2 aufgeführt.

Die mit Röntgenbeugungsmethoden ermittelten Atomlagen stellen lokale Maxima der Elektronendichteverteilung im Kristall dar. Im Fall leichter Atome wie Wasserstoff müssen bekanntermaßen diese Atompositionen nicht exakt mit den tatsächlichen übereinstimmen. Dies erklärt die zu kurzen verfeinerten N–H- und O–H-Abstände, für die Werte von etwa 103 pm für eine N–H- und 94 pm für eine O–H-Bindung erwartet werden können<sup>[79]</sup>.

Tab. 4.3-2: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O.

Formel	P <sub>12</sub> S <sub>12</sub> N <sub>8</sub> (NH) <sub>6</sub> · 14 H <sub>2</sub> O	
Molmasse / g · mol <sup>-1</sup>	1210,77	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Vierkreisdiffraktometer	P4, Fa. Siemens, Karlsruhe	
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator), $\lambda$ = 71,073 pm)	
Gitterkonstanten / pm, °	a = 1119,11(7) b = 1123,61(7) c = 1125,80(6)	$\alpha$ = 80,186(4) $\beta$ = 60,391(4) $\gamma$ = 60,605(4)
Zellvolumen / pm <sup>3</sup>	1067,5 (1) · 10 <sup>6</sup>	
Formeleinheiten / Zelle	1	
Röntgenogr. Dichte / g · cm <sup>-3</sup>	1,883	
F(000)	616	
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	1,129	
Meßtemperatur / K	173	
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,28 · 0,10 · 0,08	
Kristallfarbe	farblos	
Meßbereich	2,09° ≤ $\theta$ ≤ 30,0°	
h, k, l	-13 ≤ h ≤ 15; -14 ≤ k ≤ 15; -14 ≤ l ≤ 15; alle Oktanten	
Scan-Modus	$\omega$ -Scan	
Anzahl gemessener Reflexe	7112	
Anzahl symmetriunabhängiger Reflexe	6220 ( $R_{\text{int}}$ = 0,0376)	
Anzahl beobachteter Reflexe	4519 ( $F_o^2 \geq 2 \sigma(F_o^2)$ )	
Verfeinerte Parameter	246	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption	
Absorptionskorrektur	empirisch, $\psi$ -Scan	
min. / max. Transmissionsfaktor	0,7587 / 0,992	
min. / max. Restelektronendichte / e · Å <sup>-3</sup>	-1,867 / 2,024	
GOF	1,035	
R-Werte	R1 = 0,0547 für 4519 Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; wR2 = 0,1360 für alle Reflexe	
Wichtung	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0,0616 P)^2 + 2,2190 P$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$	

Tab. 4.3-3: Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) in P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O (Standardabweichung in Klammern).

P1–S2	190,6(2)	P2–S1	190,6(2)	P3–S3	190,3(2)
P1–N2(H)	163,6(3)	P2–N5(H)	163,7(3)	P3–N4(H)	166,0(3)
P1–N7 <sup>[3]</sup>	171,1(3)	P2–N6 <sup>[3]</sup>	171,1(3)	P3–N3 <sup>[3]</sup>	170,1(3)
P1–N3 <sup>[3]</sup>	171,1(3)	P2–N3 <sup>[3]</sup>	171,3(3)	P3–N1 <sup>[3]</sup>	170,4(3)
P4–S4	191,0(2)	P5–S5	190,9(2)	P6–S6	191,0(2)
P4–N5(H)	162,6(3)	P5–N4(H)	165,3(3)	P6–N2(H)	163,8(3)
P4–N1 <sup>[3]</sup>	170,7(3)	P5–N7 <sup>[3]</sup>	170,4(3)	P6–N6 <sup>[3]</sup>	170,9(3)
P4–N7 <sup>[3]</sup>	171,1(3)	P5–N6 <sup>[3]</sup>	170,6(3)	P6–N1 <sup>[3]</sup>	171,6(3)
N2–H2	94,90	N4–H3	94,53	N5–H1	94,55
N2(H)–P1–N7 <sup>[3]</sup>	103,0(2)	N5(H)–P2–N6 <sup>[3]</sup>	102,5(2)	N4(H)–P3–N3 <sup>[3]</sup>	102,2(2)
N2(H)–P1–N3 <sup>[3]</sup>	102,3(2)	N5(H)–P2–N3 <sup>[3]</sup>	102,8(2)	N4(H)–P3–N1 <sup>[3]</sup>	101,6(2)
N7 <sup>[3]</sup> –P1–N3 <sup>[3]</sup>	102,0(2)	N6 <sup>[3]</sup> –P2–N3 <sup>[3]</sup>	101,8(2)	N3 <sup>[3]</sup> –P3–N1 <sup>[3]</sup>	102,3(2)
N2(H)–P1–S2	117,1(2)	N5(H)–P2–S1	116,8(2)	N4(H)–P3–S3	114,7(2)
N7 <sup>[3]</sup> –P1–S2	115,4(2)	N6 <sup>[3]</sup> –P2–S1	115,6(2)	N3 <sup>[3]</sup> –P3–S3	116,9(2)
N3 <sup>[3]</sup> –P1–S2	115,0(2)	N3–P2–S1	115,2(2)	N1 <sup>[3]</sup> –P3–S3	116,9(2)
N5(H)–P4–N1 <sup>[3]</sup>	102,7(2)	N4(H)–P5–N7 <sup>[3]</sup>	101,6(2)	N2(H)–P6–N6 <sup>[3]</sup>	102,9(2)
N5(H)–P4–N7 <sup>[3]</sup>	102,5(2)	N4(H)–P5–N6 <sup>[3]</sup>	101,8(2)	N2(H)–P6–N1 <sup>[3]</sup>	102,4(2)
N1 <sup>[3]</sup> –P4–N7 <sup>[3]</sup>	101,7(2)	N7 <sup>[3]</sup> –P5–N6 <sup>[3]</sup>	102,2(2)	N6 <sup>[3]</sup> –P6–N1 <sup>[3]</sup>	101,5(2)
N5(H)–P4–S4	116,1(2)	N4(H)–P5–S5	115,9(2)	N2(H)–P6–S6	116,6(2)
N1 <sup>[3]</sup> –P4–S4	116,1(2)	N7 <sup>[3]</sup> –P5–S5	116,2(2)	N6 <sup>[3]</sup> –P6–S6	115,6(2)
N7 <sup>[3]</sup> –P4–S4	115,7(2)	N6 <sup>[3]</sup> –P5–S5	116,7(2)	N1 <sup>[3]</sup> –P6–S6	115,7(2)
P3–N1 <sup>[3]</sup> –P4	120,7(2)	P1–N2(H)–P6	125,6(2)	P3–N3 <sup>[3]</sup> –P1	119,5(2)
P3–N1 <sup>[3]</sup> –P6	119,1(2)	P1–N2(H)–H2	116,2	P3–N3 <sup>[3]</sup> –P2	120,5(2)
P4–N1 <sup>[3]</sup> –P6	119,8(2)	P6–N2(H)–H2	118,2	P1–N3 <sup>[3]</sup> –P2	119,4(2)
P5–N4(H)–P3	125,9(2)	P4–N5(H)–P2	126,0(2)	P5–N6 <sup>[3]</sup> –P6	119,0(2)
P5–N4(H)–H3	120,4	P4–N5(H)–H1	116,4	P5–N6 <sup>[3]</sup> –P2	120,7(2)
P3–N4(H)–H3	113,4	P2–N5(H)–H1	116,4	P6–N6 <sup>[3]</sup> –P2	119,9(2)
P5–N7 <sup>[3]</sup> –P1	118,9(2)	P5–N7 <sup>[3]</sup> –P4	120,7(2)	P1–N7 <sup>[3]</sup> –P4	119,9(2)
O1–H5	85,16	O2–H7	85,64	O3–H8	84,45
O1–H4	83,65	O2–H6	87,01	O3–H9	81,39
H5–O1–H4	110,8	H7–O2–H6	110,4	H8–O3–H9	91,8
O4–H11	84,85	O5–H12	83,91	O6–H15	86,18
O4–H10	88,69	O5–H13	85,17	O6–H14	86,54
H11–O4–H10	108,5	H12–O5–H13	107,5	H15–O6–H14	117,9
O7–H16	88,86	O7–H17	89,78	H16–O7–H17	106,8

In Abb. 4.3-2 ist ein aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse simuliertes Pulverdiffraktogramm dem gemessenen gegenübergestellt. Der Simulation wurden die bei Raumtemperatur verfeinerten Gitterkonstanten zugrunde gelegt. Der Vergleich des berechneten Diffraktogrammes mit dem gemessenen zeigt eine gute Übereinstimmung.

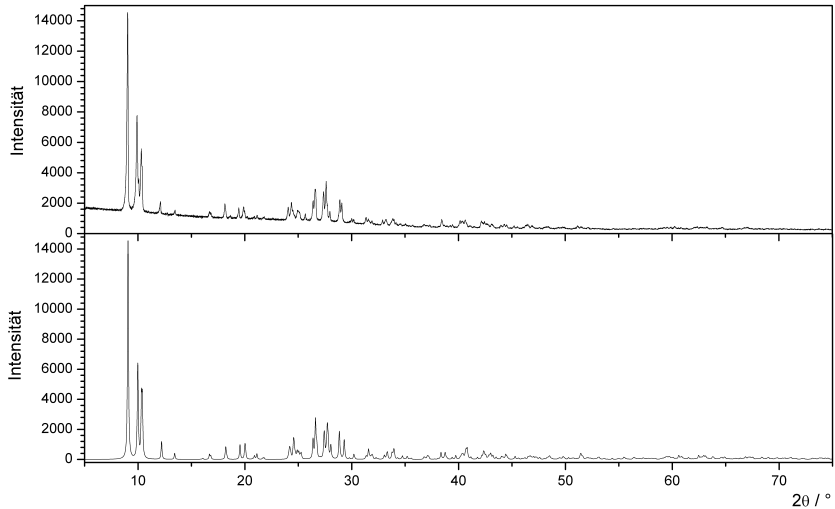


Abb. 4.3-2: Pulverdiffraktogramm von  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ . Das gemessene Pulverdiagramm (oben) ist dem aus den Daten der Strukturverfeinerung simulierten Diagramm (unten) gegenübergestellt.

#### 4.4 Strukturbeschreibung

In der molekularen Säure  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  findet sich der in 3.2.5 beschriebene inversionssymmetrische Käfig als Strukturelement wieder (Abb. 4.4-1). Jedes Phosphoratom ist tetraedrisch von einem Schwefel- und drei Stickstoffatomen umgeben.

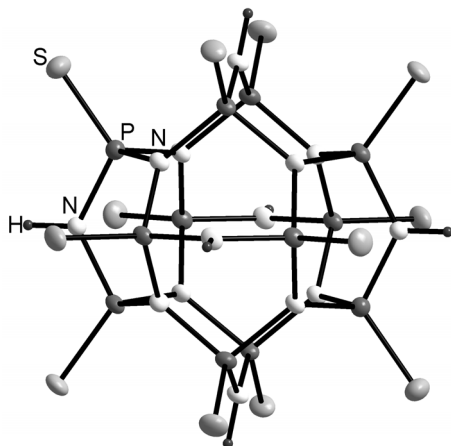


Abb. 4.4-1: Struktur des Käfigs in  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$ . Die Schwingungsellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Acht der Stickstoffatome verbrücken jeweils drei Phosphoratomate ( $N^{[3]}$ ) und bilden die Ecken eines Würfels. Die übrigen sechs Imido-artigen Stickstoffatome verbinden zwei Phosphoratomate ( $P-N(H)-P$ ). Die Winkelsummen an allen Stickstoffatomen betragen jeweils etwa  $360^\circ$ . Auf diese Art bilden sich  $P_3N_3$ -Sechsringe, die ausschließlich Wannen-Konformation aufweisen. Allerdings ist hier, im Gegensatz zu  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}]$ , jeder Stickstoff von drei Bindungspartnern umgeben. Die Bindungslängen  $P-N^{[3]}$  bleiben mit 171 pm in etwa gleich, wohin

gegen sich die  $P-N(H)$ -Bindungslängen naturgemäß auf 163 bis 166 pm verlängern. Die Verlängerung ist auf die Protonierung zurückzuführen, weswegen weniger Elektronen an der Bindung zu Phosphor beteiligt werden können.

Die Elementarzelle enthält ein Molekül  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$ , wobei sich die Ecken der Elementarzelle im Schwerpunkt eines Käfig befinden (Abb. 4.4-3). Durch ein komplexes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken werden die einzelnen Moleküle  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$  verbunden (Abb. 4.4-2). Die möglichen Wasserstoffbrücken wurden mit dem Programm PARST97<sup>[78]</sup> berechnet und sind in Tab. 4.4-1 zusammengestellt. An das Imido-Wasserstoffatom H1 ist O1 gebunden. Davon ausgehend erstrecken sich weitere H-Brücken über O2 zu O3. Letzteres wiederum bindet an das Imido-Wasserstoffatom H2. Von O3 aus wird über O4 und O1 das inversionssymmetrische Imido-Wasserstoffatom H1 in das Netzwerk eingebunden.



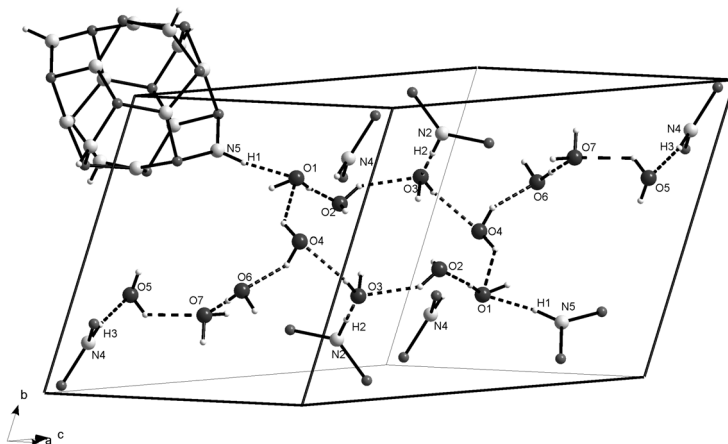


Abb. 4.4-2: Netzwerk der Wasserstoffbrücken in P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O; S-Atome sind nicht eingezeichnet.

Über die Inversionssymmetrie entsteht somit ein acht-gliedriger Ring aus Sauerstoffatomen, an den vier der sechs Imido-Wasserstoffatome gebunden sind. Die anderen beiden Koordinationsmöglichkeiten werden über einen "Seitenarm" aus O5, O7 und O6 an diesen Ring angebunden. Somit sind sämtliche Wassermoleküle in das komplexe Netzwerk aus Wasserstoffbrücken eingebunden.

Tab. 4.4-1: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm) und Winkel (in °) in P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O (D = Protonendonator, A = Protonenakzeptor; Standardabweichung in Klammern; a) Werte nach Anwendung der Korrektur mit PARST97).

D-H...A	D-H	D...A	H...A	D-H...A	D-H <sup>a)</sup>	H...A <sup>a)</sup>	D-H...A <sup>a)</sup>
N2–H2...O3	94,9(3)	274,1(5)	182,2(4)	162,2(3)	103	174,5	161,3
N4–H3...O5	94,5(5)	278,2(9)	184,5(8)	170,5(4)	103	176,2	170,0
N5–H1...O1	94,6(4)	274,8(7)	180,9(6)	171,6(3)	103	172,5	171,1
O1–H5...O2	85,1(6)	262,0(9)	177,3(7)	173,0(5)	93,8	168,7	172,6
O4–H11...O6	84,9(7)	259(2)	188(2)	139,7(6)	93,8	181,8	137,9
O4–H10...O1	88,7(6)	266,2(8)	196,9(6)	133,9(4)	93,8	193,4	132,9
O6–H14...O7	88,4(1)	233(2)	144(2)	176(1)	93,8	138,9	175,7
O2–H6...O3	87,0(8)	267(2)	195,7(8)	138,8(5)	93,8	190,6	137,5
O3–H8...O4	84,5(5)	261,0(9)	189,4(6)	141,7(6)	93,8	182,2	139,9
O5–H12...O7	83,9(6)	256(2)	193(2)	130,7( 5)	93,8	186,9	128,4

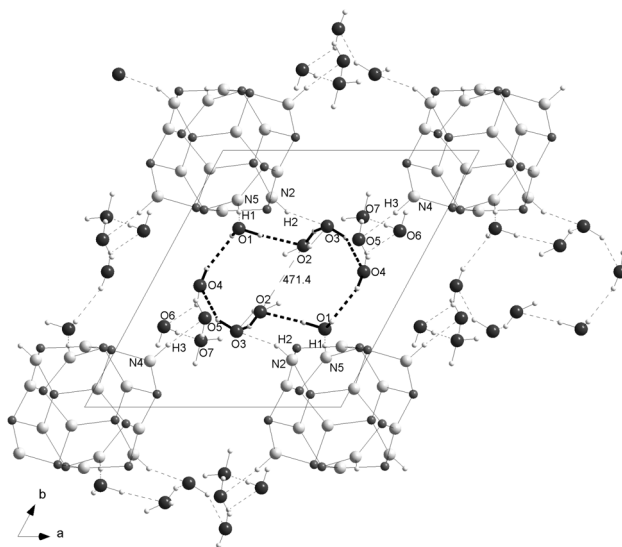


Abb. 4.4-3: Anordnung der Käfige in der Elementarzelle von  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  entlang [001]. Der zentrale Ring aus Wassermolekülen ist schwarz hervorgehoben. Die S-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Der O-Abstand ist in pm angegeben.

Es bilden sich drei verschiedene Arten von Ringen aus. Der zentrale Ring um das Inversionszentrum der Elementarzelle besteht ausschließlich aus Kristallwasser, das über H-Brücken miteinander verbunden ist (Abb. 4.4-3). Der kleinste Abstand innerhalb des Ringes beträgt zwischen zwei O2-Atomen 471 pm. Die beiden anderen Ringe sind um die Kantenmitten der a- bzw. b-Achse angeordnet. Sie verbinden jeweils zwei verschiedene Käfige miteinander. Beide Ringe werden aus 20 Nicht-Wasserstoffatomen gebildet. Als Verknüpfungspunkte mit dem Käfig dienen bei dem Ring auf der a-Achse zweimal N4 und N2, wohingegen der Ring auf der b-Achse durch zwei N4 und N5 mit dem Käfig verknüpft wird. In beiden Fällen beträgt die kürzeste Entfernung zwischen S1 und S3 sowie S4 und S5 358 pm (Abb. 4.4-4).

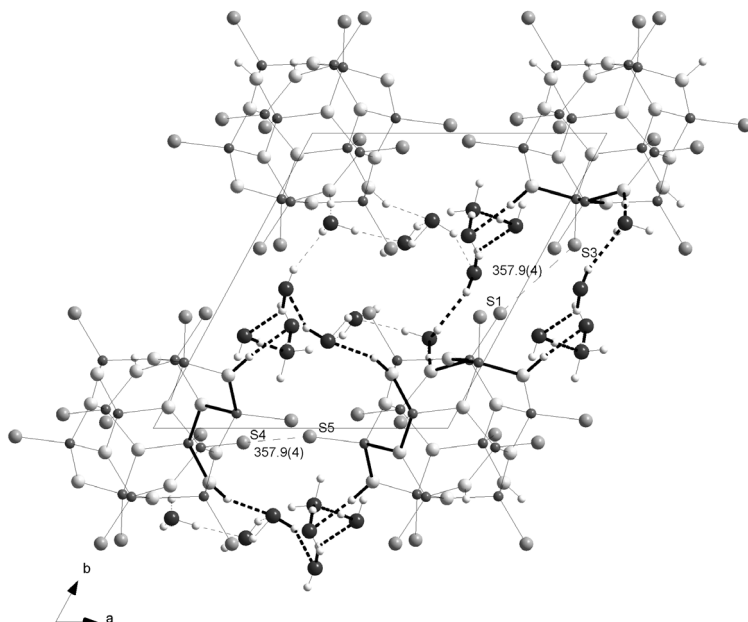


Abb. 4.4-4: Ausrichtung der S-Atome in Bezug auf die Ringe entlang [001]. Die S-Abstände sind in pm angegeben (Standardabweichungen in Klammern). Die beiden Ringe auf der a- bzw. b-Achse sind schwarz hervorgehoben.

Die Schwefelatome der Käfige ragen in Richtung der größeren, aus zwei Käfigen gebildeten Ringe, wohingegen die kleineren, ausschließlich aus Wasser gebildeten leer sind. Beides wird durch die Ansicht entlang [100] bestätigt (Abb. 4.4-5). Die Kanäle, in die die Schwefelatome ragen, liegen auf der b- und c-Achse. Auf halber Höhe der Elementarzelle finden sich die zentralen kleinen Ringe aus Wassermolekülen sowie größere, die zwei Käfige enthalten. Auf diese Weise tritt eine Separation zwischen den Wassermolekülen in der Mitte der Elementarzelle und den Käfigmolekülen auf den Ecken ein. Die Käfigmoleküle bilden entlang der Kanten der Elementarzelle eine Schicht. Auf halber Höhe befinden sich dazwischen die Lösungsmittelmoleküle.

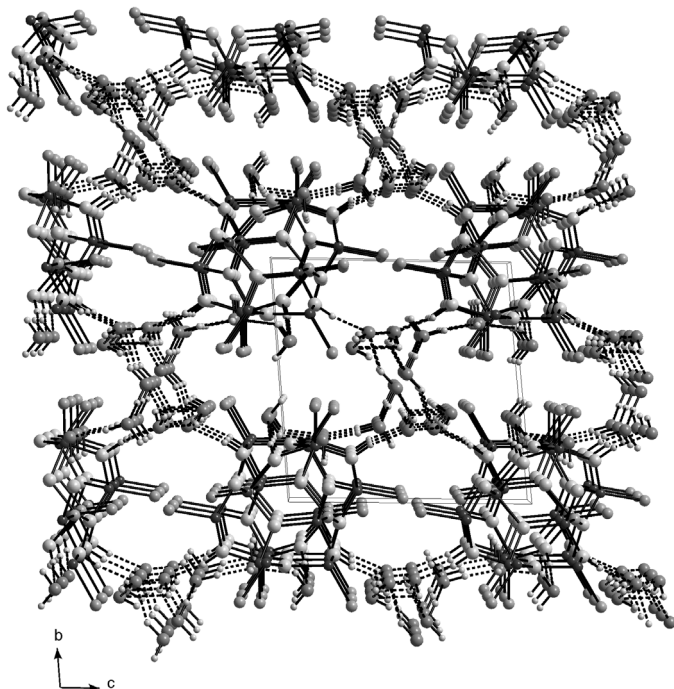


Abb. 4.4-5: Anordnung von  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  im Kristall; Blickrichtung entlang  $[100]$ .

#### 4.5 Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum von  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  (Abb. 4.5-1) sind zusätzlich zu den in  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  auftretenden Banden die Valenz- und Deformationsschwingungen ( $3158$  bzw.  $1403\text{ cm}^{-1}$ ) der  $NH$ -Gruppe zu erkennen.

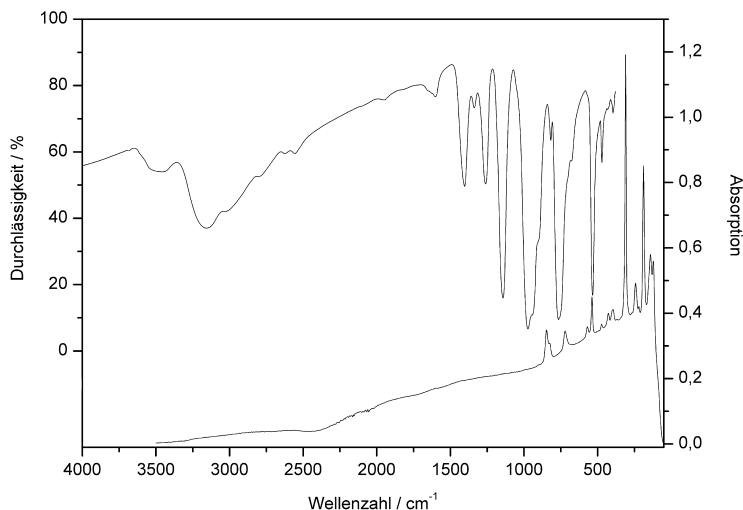


Abb. 4.5-1: IR- und Raman-Spektrum von  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$ . Das IR-Spektrum ist in Transmission, das Raman-Spektrum in Absorption aufgetragen.

Im Raman-Spektrum (Abb. 4.5-1) treten die symmetrische  $P-NH$ -Streckschwingung ( $827\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die entsprechende Deformationsschwingung ( $570\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Weitere Gerüstschwingungen liegen im Bereich von  $310$  bis  $86\text{ cm}^{-1}$ . Eine Zuordnung ist jedoch nicht möglich, da sich in diesem Bereich Schwingungen des Kristallgitters mit den Molekülschwingungen überlagern.

Tab. 4.5-1: Die in IR- und Raman-Spektren beobachteten Banden und ihre Zuordnung.

Beobachtete Frequenz / $cm^{-1}$		Zuordnung
IR-Spektrum	Raman-Spektrum	
3456 (w, br)		$\nu (H_2O)$
3158 (m, br)		$\nu (NH)$
1603 (w, br)		$\delta (H_2O)$
1403 (s)		$\delta (NH)$
1143 (s)		$\nu_{as} (P-NH)$
973 (s, br)		$\nu_{as} (NP_3)$
	848 (m, br)	
	827 (m, br)	$\nu_s (P-N-P)$
766 (s, br)	721 (m, br)	$\nu_s (NP_3)$
	570 (w, br)	$\delta (P-N-P)$
534 (s)	539 (m)	$\nu_s (P-S)$
471 (m)		$\delta (N-P-N)$
	428 (w)	} $\delta_{s, as} (NP_3)$
	395 (w)	
	310 (s)	} $\nu_{Gerüst}$
	242 (m)	
	188 (s)	
	140 (m)	
	121 (m)	
	86 (w)	

#### 4.6 Saure Eigenschaften von P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O

Schon *Schmidpeter* konnte den sauren Charakter einer zentralen NH-Gruppe zwischen zwei P–S-Einheiten feststellen<sup>[80]</sup>. Da es möglich sein sollte, mit einer Base die aciden Wasserstoffatome in P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O zu entfernen, wurden zur Abschätzung der Acidität von P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> Titrationen durchgeführt. Der Verlauf der Titration kann mit Hilfe einer Leitfähigkeitselektrode verfolgt werden.

##### 4.6.1 Leitfähigkeitstiteration

Die elektrische Leitfähigkeit und als indirekt proportionale Größe auch der elektrische Widerstand R einer Lösung wird durch vielfältige Effekte beeinflusst, die im folgenden kurz dargelegt werden sollen. Um elektrische Effekte durch Elektrodenfläche A und -abstand l auszuschließen, wird auf diese Größen normiert, und es folgt daraus die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  (Gl. 4.6-1).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{R} \quad \text{Gl. 4.6-1}$$

$\rho$  spezifische Widerstand

Die spezifische Leitfähigkeit hängt wiederum von der Zahl Z der Ladungen e, der Ladungsträgerdichte in der Lösung (N/V) sowie der Beweglichkeit B ab. Über entsprechende Umformungen erhält man schließlich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Konzentration und Beweglichkeit (Gl. 4.6-2).

$$\sigma = (Z \cdot e) \cdot \left( \frac{N}{V} \right) \cdot B = N_A \cdot e \cdot Z \cdot \frac{n}{V} \cdot B = F \cdot Z \cdot c \cdot B \quad \text{Gl. 4.6-2}$$

N <sub>A</sub>	Avogadro-Konstante	n	Stoffmenge
F	Faraday-Konstante	c	Konzentration
V	Volumen		

Den Protonen wie auch den Hydroxid-Ionen kommt eine besondere Bedeutung zu. Ihre scheinbare Beweglichkeit ist durch den Grotthuss-Mechanismus wesentlich größer als die anderer Ionen.

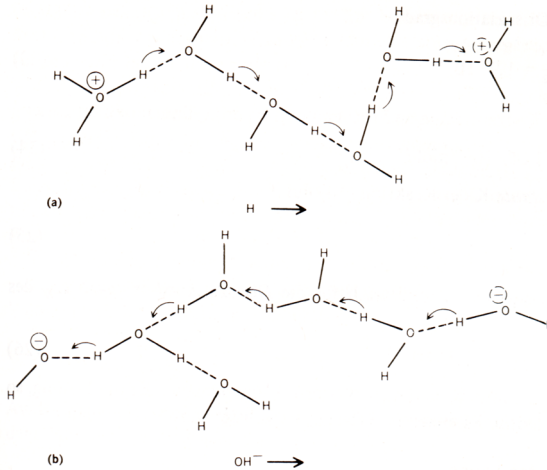


Abb. 4.6-1: Schematische Darstellung der Wanderung der  $H^+$ - (a) bzw.  $OH^-$ -Ionen (b) durch Änderung der Bindungsverhältnisse (Wasserstoffbrückenbindungen gestrichelt eingezeichnet)<sup>[81]</sup>.

Tatsächlich wandert aber nicht das Proton bzw.  $OH^-$ -Ion, sondern es tritt eine Veränderung in den Bindungsverhältnissen auf. Aus Wasserstoffbrücken (gestrichelt) werden kovalente Bindungen (durchgezogen) und umgekehrt, wodurch sukzessive die Ladung verschoben wird. Diese Änderung der Bindungsverhältnisse geht sehr viel schneller vorstatten als die tatsächliche Wanderung von Ionen durch eine Lösung. Dadurch macht sich die An- bzw. Abwesenheit dieser Ionen in extremer Weise bemerkbar. Bei der Zugabe von  $Na^+$ -Ionen und  $OH^-$ -Ionen ändert sich die Leitfähigkeit der Lösung in einem meßbaren Bereich. Die  $OH^-$ -Ionen reagieren mit den Protonen in Lösung zu Wasser und stehen somit nicht für einen elektrischen Ladungstransport zur Verfügung. Die Zunahme der Leitfähigkeit durch die zusätzlichen  $Na^+$ -Ionen wird dabei überkompensiert durch das Fehlen der Protonen, so daß zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit erfolgt, deren Minimum erreicht wird, wenn alle Protonen in Lösung neutralisiert sind. Eine weitere Zugabe von Hydroxid-Ionen erhöht die Leitfähigkeit dann wieder, da sie wie auch die  $H^+$ -Ionen eine sehr hohe Leitfähigkeit besitzen. Der Endpunkt wird nicht direkt, sondern mittels einer grafischen Auftragung aus dem Schnittpunkt der linear extrapolierten Ab- bzw. Zunahme der Leitfähigkeit ermittelt. Sollten im weiteren Verlauf der Titration zusätzliche Protonen abdissoziieren, können Plateaus gleicher Leitfähigkeit entstehen. Hier werden wieder die zugegebenen  $OH^-$ -Ionen durch die Protonen neutralisiert. Es könnte auf diesem Wege möglich sein, die Dissoziationsschritte mehrbasiger Säuren zu detektieren. Dies gestaltet sich aber schwierig, da die Änderung der Leitfähigkeit allmählich geschieht und dadurch die Stufen ineinander übergehen und nicht einzeln auszuwerten sind.



#### 4.6.2 Durchführung und Ergebnis der Titrationen

Im vorliegenden Fall wurden 26,4 mg (0,0273 mmol)  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$  in 50 ml  $H_2O$  gelöst und anschließend mit 0,1 molarer NaOH titriert. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte mit einer Vier-Ring-Leitfähigkeitszelle mit automatischer Temperaturkompensation (Fa. Mettler-Toledo, Steinbach / Ts.). Die grafische Auftragung ist in Abb. 4.6-2 zu sehen, die Meßwerte finden sich im Anhang Kap. 12.7. Aus der Extrapolation der beiden berechneten Geraden findet sich der Äquivalenzpunkt bei einem Verbrauch von 1,347 ml NaOH. Dies entspricht einer Stoffmenge an Protonen von 0,1347 mmol. Verglichen mit der eingesetzten Menge an  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$  ist dies etwa der fünffache Wert, was darauf schließen läßt, daß fünf der insgesamt sechs Protonen bis zu einem pH-Wert von 11,5 abgegeben werden.

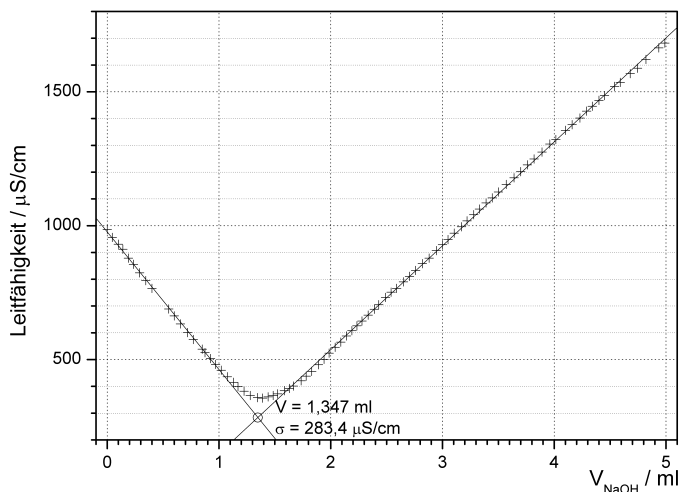


Abb. 4.6-2: Leitfähigkeitskurve von  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$ ; die Meßwerte sind als Kreuze markiert, die beiden berechneten linearen Ausgleichsgeraden sind als Linien mit ihrem Schnittpunkt als Kreis eingezeichnet.

Zur Bestätigung der unvollständigen Protonenabstraktion wurde die Titration wiederholt. Statt der potentiometrischen Titration kam diesmal eine mit einer kombinierten pH-Elektrode zum Einsatz. Die jeweiligen Protonenabstraktionen sollten sich in bekannter Weise an Wendepunkten der Meßkurve ablesen lassen<sup>[82]</sup> und für jedes Proton sollte eine eigene Stufe feststellbar sein. Beim Lösen von 30,5 mg  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$  in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht eine sauer reagierende Lösung (1,26 mmol / l), die einen pH-Wert von 2,54 aufweist. Die Konzentration an Protonen in dieser Lösung beträgt somit  $10^{-2,54} \text{ mol / l} = 2,88 \text{ mmol / l}$ . Es werden daher beim Lösen von  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$  etwa zwei Protonen pro Käfigmolekül abgegeben. Bei der Titration von 30,4 mg  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (3,14 mmol / l) bei 25,0 °C mit 0,001 molarer wäßriger NaOH gegen eine pH-Elektrode (InLab 413, Fa. Mettler-Toledo, Steinbach / Ts.) erhält man die in Abb. 4.6-3 wiedergegebene Kurve. Die Meßwerte sind im Anhang Kap. 12.6 aufgeführt.

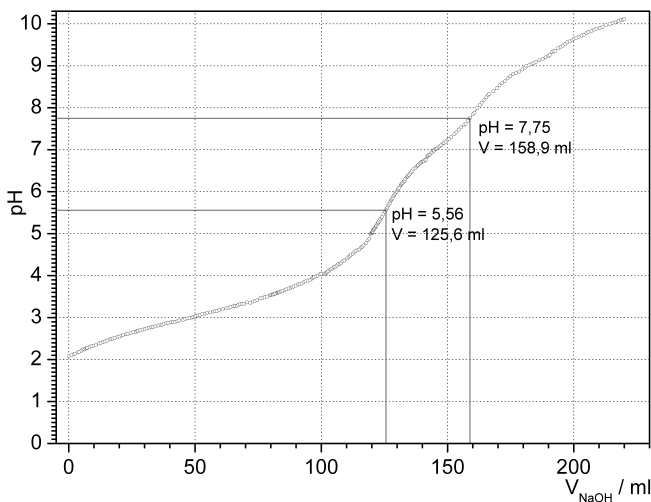
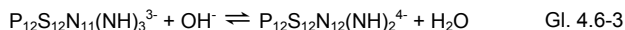


Abb. 4.6-3: Titrationskurve von  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  mit 1 mmol / l NaOH. Die Meßwerte sind durch offene Kreise dargestellt. Die Linien kennzeichnen die Wendepunkte der Kurve, die sich aus der ersten Ableitung ergeben.

Die Schwierigkeit in diesen mehrbasigen Systemen liegt oft in den sehr kleinen bzw. sehr großen pKs-Werten der ersten bzw. letzten Stufen der Dissoziation. Die dazu nötigen  $\text{H}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentrationen können häufig nur durch entsprechend konzentrierte Säuren bzw. Basen erreicht werden. Mit diesen hohen Konzentrationen ist aber die ganz allmähliche pH-Erhöhung nicht mehr möglich, da die auf einmal zugegebene Menge auf die minimale Tropfengröße limitiert ist.

Wie oben erwähnt, dissoziiert die Verbindung  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$  beim Lösen in Wasser in das zweifach negativ geladene Anion  $P_{12}S_{12}N_{10}(NH)_4^{2-}$  und zwei  $H^+$ . Bei der Zugabe von 0,001 molarer NaOH erkennt man bei 125,6 ml NaOH einen starken Anstieg des pH-Wertes. Das zugegebene Volumen entspricht einer Stoffmenge an Protonen von 0,1256 mmol. Dies ist der vierfache Wert der anfänglichen Stoffmenge an  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$  von 0,0314 mmol. Es handelt sich also bei dieser Stufe um die Deprotonierung des vierten Imido-Stickstoffes (vgl. Gl. 4.6-3).



Die drei vorherigen Stufen konnten nicht beobachtet werden, was auf zu dicht beieinander liegende pKs-Werte zurückzuführen ist. Es ist nicht möglich gewesen, diese Stufen einzeln aufzulösen.

Die fünfte Deprotonierung erfolgt bei 158,9 ml zugegebener NaOH. Diese Stufe ist allerdings nur noch schwach erkennbar durch den kontinuierlichen Anstieg der  $OH^-$ -Ionenkonzentration. Die letzte Stufe, die sich bei knapp 200 ml NaOH zeigen müßte, läßt sich nicht mehr auflösen.

## 5. $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$

### 5.1 Einleitung

Lithium zeigt als leichtester Vertreter der Alkalimetalle in vielen Fällen ein anderes Verhalten als die übrigen Mitglieder dieser Gruppe<sup>[83]</sup>. So ist von Lithium als einzigem Alkalimetall ein Nitrid mit hoher Stabilität bekannt. Auch zeigen die Löslichkeiten der Salze häufig große Unterschiede. In hydratisierter Form liegt das Lithiumion in seiner ersten Hydrathülle tetraedrisch von vier Wassermolekülen koordiniert vor. Es zeigt somit ein ausgeprägteres Koordinationsverhalten zu Wasser als das Kaliumion. Daher war es interessant, welche Umgebung das  $\text{Li}^+$ -Ion im Salz des Käfiganions  $[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]^{6-}$  im Festkörper besitzt.

### 5.2 Synthese

Aus Gl. 1.2-1 ist ersichtlich, daß neben Protonen auch  $\text{Li}^+$ -Ionen durch einen Ionenaustauscher  $\text{K}^+$ -Ionen ersetzen können. Daher sollte sich aus einer wässrigen Lösung von  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]$  nach einem Durchlauf durch einen entsprechend beladenen Ionenaustauscher  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]$  bilden.

Zur Herstellung von  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$  wurde deswegen der stark saure Kationenaustauscher I (4,4 g, 5 ml Schüttvolumen, Kationentauscher I, Fa. Merck, Kapazität  $\geq 1,7 \text{ mmol / ml}$ ) mit einer Lösung von 1,72 g (40,57 mmol)  $\text{LiCl}$  (purum p.a., Fa. Fluka) in 20 ml Wasser vollständig mit  $\text{Li}^+$ -Ionen beladen. Anschließend wurde eine Lösung von 2,81 g (2,00 mmol) des Kaliumsalzes  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  in 50 ml Wasser zugefügt. Aus dem Eluat schieden sich 2,57 g (1,76 mmol) des Hydrates von  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]$  in Form farbloser hexagonaler Kristalle ab.

Die analytische Zusammensetzung wurde aus Verbrennungsanalyse bzw. ICP-AAS bestimmt und beträgt: Li gef. 2,90 (ber. 2,85), P 25,24 (25,41), S 26,04 (26,31), N 13,36 (13,41), H 3,64 (3,58) Gew.-%.

5.3 Röntgenographische Untersuchungen

5.3.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O gelang bei Raumtemperatur im kubischen Kristallsystem und ergab eine Gitterkonstante von a = 1785,56(3) pm (Verfeinerung unter 12.3). Eine Profilanpassung erfolgte mit dem Programm GSAS gemäß eines Rietveld-Algorithmus und bestätigte die ermittelte Kristallmetrik (Abb. 4.3-1).

Tab. 5.3-1: Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchung und Gitterkonstantenverfeinerung von Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O.

Diffraktometer	Stoe Stadi P	
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> (Ge-Monochromator), λ = 154,056 pm	
Meßtemperatur / K	293(2)	
Anzahl der Reflexe	39	
Bereich	5° ≤ 2θ ≤ 90°	
Kristallsystem	kubisch	
Verfeinerungsprogramm	S-TREOR99	GSAS (Rietveld-Algorithmus)
Gütefaktoren	M20 = 259	R <sub>p</sub> = 0,0632; R <sub>wp</sub> = 0,0885; χ <sup>2</sup> = 1,175
Gitterkonstanten / pm	1785,56(3)	1785,68(2)
Zellvolumen / pm <sup>3</sup>	5692,79 · 10 <sup>6</sup>	5693,90 · 10 <sup>6</sup>

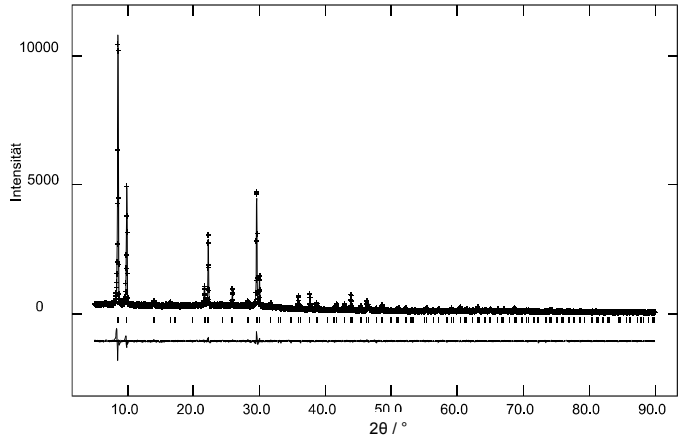


Abb. 5.3-1: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten von Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O. Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Um die Position der  $\text{Li}^+$ -Ionen und Sauerstoffatome in  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$  genau bestimmen zu können, sollte eine Tieftemperaturmessung auf einem Siemens P4-Diffraktometer durchgeführt werden. Da aber beim Abkühlen die Kristalle deutlich an Beugungsintensität verloren und die Reflexe schließlich ganz verschwanden, war eine solche Messung nicht möglich. Zum Nachweis einer eventuell vorhandenen Phasenumwandlung wurden DSC-Messungen in kalt verschweißten Aluminiumtiegeln durchgeführt (Abb. 5.3-2).

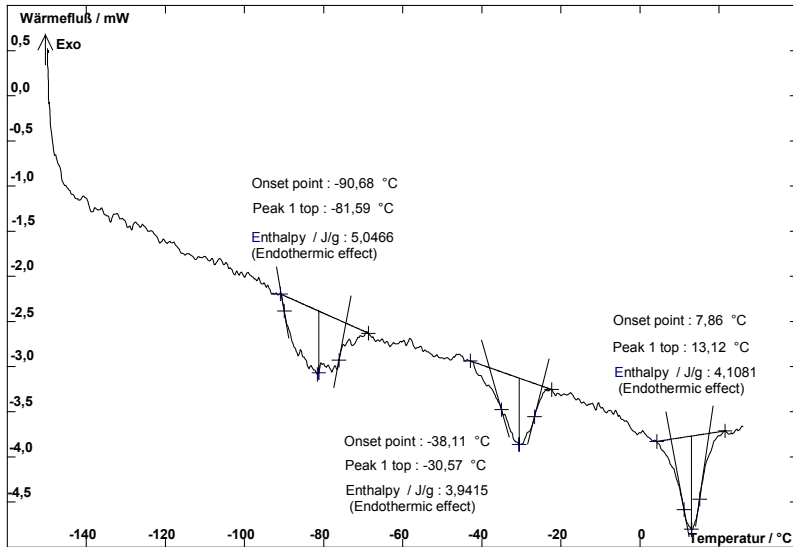


Abb. 5.3-2: DSC-Messung an  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$  in Aluminiumtiegeln, Einwaage: 10,438 mg.

Dabei zeigen sich drei reversible Phasenumwandlungen, die mit 7381,1 J / mol (-81,6 °C), 5764,8 J / mol (-30,6 °C) und 6008,5 J / mol (+13,1 °C) in ähnlichem Bereich liegen. Zur Untersuchung, ob diese Phänomene mit strukturellen Veränderungen einhergehen, wurden temperaturabhängige Pulverdiffraktometermessungen (Abb. 5.3-3 und Abb. 5.3-4) durchgeführt. Dazu wurde die Probe von Raumtemperatur beginnend mit 1 K / min um 10 K abgekühlt und anschließend bei dieser Temperatur eine Messung durchgeführt. Danach wurde wiederum um 10 K abgekühlt und eine weitere Messung gestartet. Auf diese Weise konnte ab -70 °C eine strukturelle Veränderung festgestellt werden.

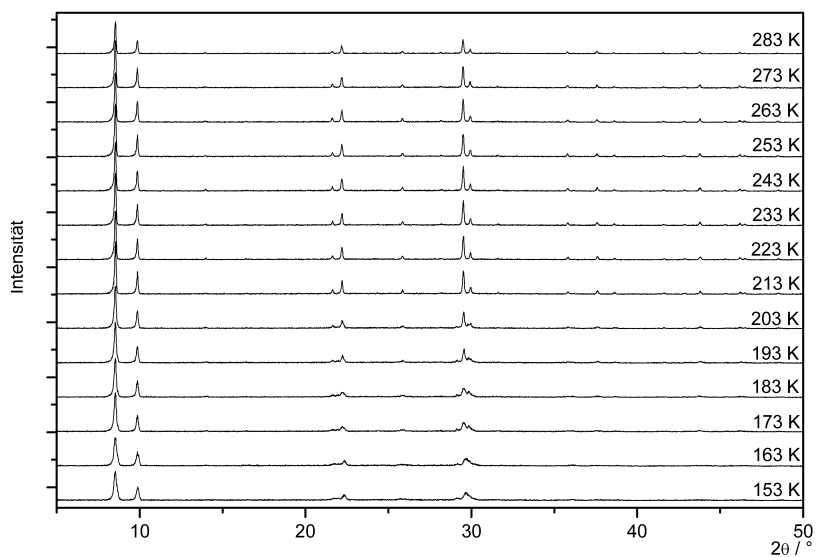


Abb. 5.3-3: Temperaturabhängigkeit der Pulverdiffraktogramme von Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O. Die Diffraktogramme wurden während des Abkühlvorganges erhalten.

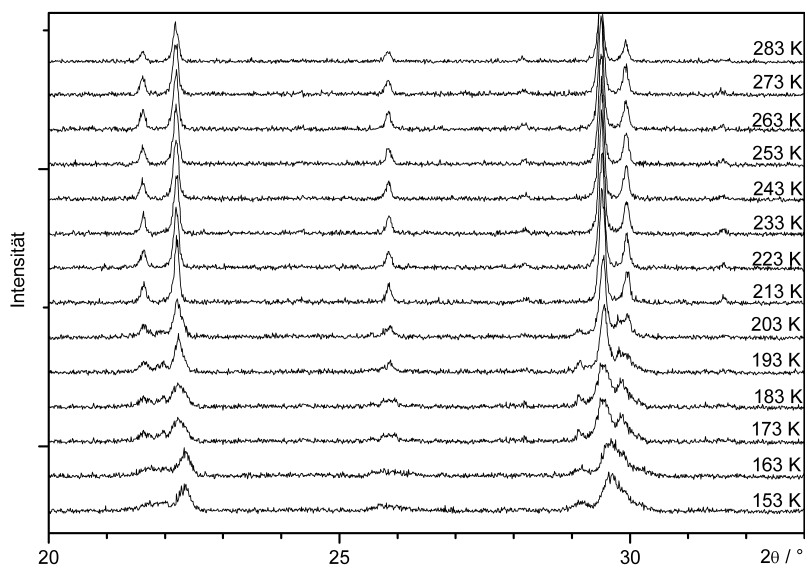


Abb. 5.3-4: Ausschnitt der temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme von Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O von 20 bis 35°.

Die Halbwertsbreiten der Reflexe nehmen ab 203 K stark zu. Der 331-Reflex ( $21,7^\circ$ ) sowie der 511-Reflex ( $25,9^\circ$ ) werden sehr breit bei abnehmender Intensität und sind nur noch als breite Hügel zu erahnen. Die Reflexe 531 und 600 ( $29,5$  und  $29,9^\circ$ ) werden ebenfalls breiter und fallen ab 163 K zusammen. Ab 203 K ist auch ein neuer Reflex bei  $29,1^\circ$  zu erkennen. Durch die weniger und vorallem breiter werdenden Reflexe ist es leider nicht mehr möglich, eine neue Gittermetrik zu bestimmen und die Struktur aus Pulverdaten zu lösen.

Die Hochtemperaturphase kann allerdings durch schnelles Abkühlen auch bei tiefen Temperaturen stabilisiert werden. So zeigt das Pulverdiagramm (Abb. 5.3-5) beim schnellen Abkühlen auf 123 K und auf 103 K keine Veränderung in den Reflexbreiten und auch keine Aufspaltung. Nur eine leichte Verschiebung der Reflexlagen zu höheren  $2\theta$ -Werten, entsprechend einer Verkürzung der Gitterkonstante von 1785,56(3) pm (293 K) über 1781,86(6) pm (123 K) auf 1779,24(4) pm (103 K) (Gitterkonstantenverfeinerung unter 12.3) ist festzustellen (Abb. 5.3-6).

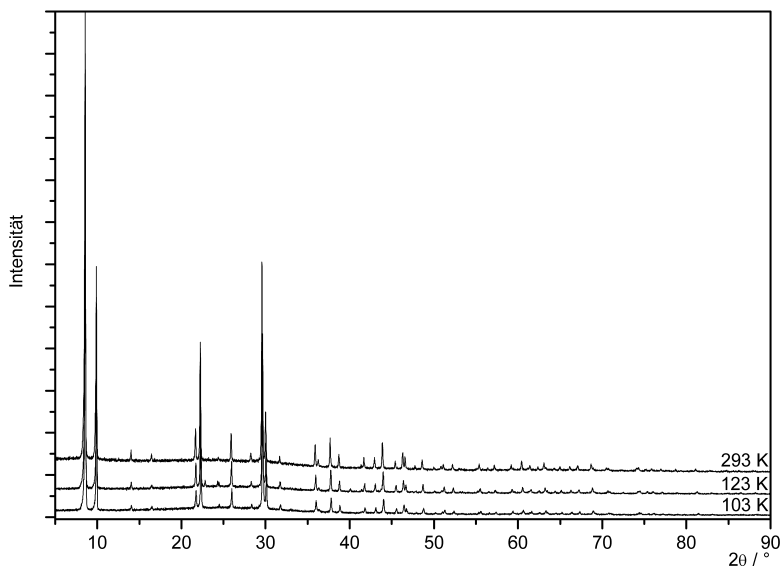


Abb. 5.3-5: Pulverdiffraktogramme der Hochtemperaturphase von  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$  bei unterschiedlichen Temperaturen.



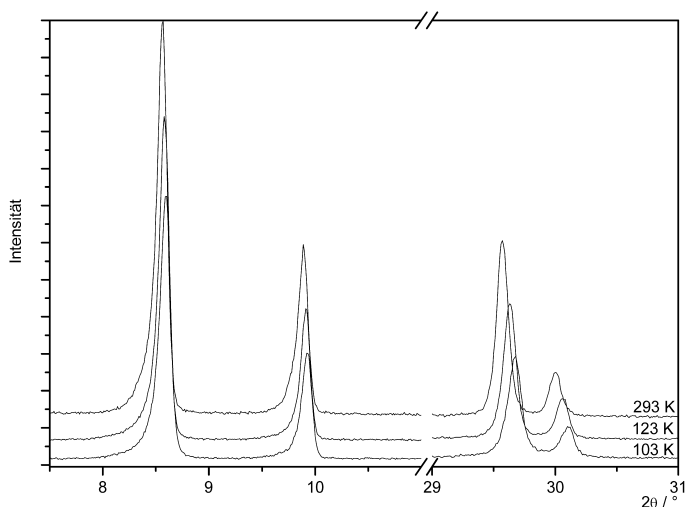


Abb. 5.3-6: Ausschnitt aus den Pulverdiffraktogrammen der Hochtemperaturphase von Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O.

### 5.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Zur Datengewinnung für die Strukturanalyse diente ein  $0,40 \cdot 0,36 \cdot 0,12 \text{ mm}^3$  großer Einkristall, der in einer Glaskapillare bei Raumtemperatur auf einem Siemens P4-Diffraktometer vermessen wurde. Von den registrierten 4542 Reflexen wurden nach Mittelung in der Laue-Klasse  $2/m\bar{3}$  777 symmetrieunabhängige erhalten. Davon erfüllten 529 das Beobauungskriterium von  $F_o^2 \geq 2 \sigma(F_o^2)$  ( $R_{\text{int}} = 0,0763$ ). Aus den Auslöschungsbedingungen ließen sich die möglichen Raumgruppen  $F23$  sowie  $Fm\bar{3}$  ermitteln. Eine sinnvolle Strukturlösung konnte nur in  $Fm\bar{3}$  durchgeführt werden. Die schweren Atome Phosphor und Schwefel wurden durch Direkte Methoden lokalisiert. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten konnten durch Differenz-Fourier-Synthese die Lagen der Stickstoffatome bestimmt werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Auslenkungsparameter wurden auch die Positionen der Sauerstoffatome und Li<sup>+</sup>-Ionen ermittelt. Für die Li<sup>+</sup>-Position wurde dabei genauso wie für das koordinierende Sauerstoffatom O3 eine 32-zählige Lage ermittelt. Bei der analytisch ermittelten Zusammensetzung und einem Z von vier, kann diese Lage mit Lithium und Sauerstoff nur zu jeweils drei Vierteln besetzt sein. Die Wasserstoffatome konnten aufgrund der Fehlordnung und der hohen Beweglichkeit der Sauerstoffatome nur teilweise und im Fall von H11 (gebunden an O1) auch nur mit einer Fehlordnung ermittelt werden. Die

Konvergenz gegen  $F^2$  wurde mit  $R1 = 0,0558$  und  $wR2 = 0,1955$  erreicht. Die Parameter der Kristallstrukturbestimmung finden sich in Tab. 5.3-2, ausgewählte interatomare Abstände in Tab. 5.3-3, wobei N–O- und O–O-Abstände mit dem Programm PARST97<sup>[78]</sup> bestimmt wurden. Die verfeinerten Atomparameter stehen im Anhang Kap. 12.3 in Tab. 12.3-1, die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter in Tab. 12.3-2.

Tab. 5.3-2: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O.

Formel	Li <sub>6</sub> [P <sub>12</sub> S <sub>12</sub> N <sub>14</sub> ] · 26 H <sub>2</sub> O
Molmasse / g · mol <sup>-1</sup>	1462,56
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}$ (Nr. 202)
Vierkreisdiffraktometer	P4, Fa. Siemens, Karlsruhe
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073$ pm
Gitterkonstanten / pm	$a = 1797,4(2)$
Zellvolumen / pm <sup>3</sup>	$5807,1(7) \cdot 10^6$
Formeleinheiten / Zelle	4
Röntgenogr. Dichte / g · cm <sup>-3</sup>	1,673
F(000)	2992
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	0,859
Meßtemperatur / K	293(2)
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	$0,40 \cdot 0,36 \cdot 0,12$
Kristallfarbe	farblos
Meßbereich	$1,96^\circ \leq \theta \leq 29,88^\circ$
h, k, l	$-25 \leq h \leq 25; -25 \leq k \leq 25; -25 \leq l \leq 25;$ 2 Oktanten
Scan-Modus	$\omega$ -Scan
Anzahl gemessener Reflexe	4542
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	777 ( $R_{\text{int}} = 0,0763$ )
Anzahl beobachteter Reflexe	529 ( $F_o^2 \geq 2 \sigma(F_o^2)$ )
Verfeinerte Parameter	34
Korrekturen	Lorentz, Polarisation
min. / max. Restelektronendichte / e · Å <sup>-3</sup>	-0,397 / 1,238
GOF	1,148
R-Werte	$R1 = 0,0558$ für 4519 Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; $wR2 = 0,1955$ für alle Reflexe
Wichtung	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0,1125 P)^2 + 1,1932 P$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_{\text{c}}^2) / 3$

Tab. 5.3-3: Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) in Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O (Standardabweichung in Klammern).

P–S	194,5(2)	Li–O1	200,6(8) (3x)	O1–H11	84,49
P–N2 <sup>[2]</sup>	159,5(3)	Li–O3	211(4)	O2–H22	87,50
P–N1 <sup>[3]</sup>	171,1(1) (2x)	O2–O3	264(3)	O2–O2	292(2)
		N–O2	308(1)		
N2 <sup>[2]</sup> –P–N1	105,2(2) (2x)	P–N1 <sup>[3]</sup> –P	119,6(3) (3x)	O1–Li–O1	98,7(3) (3x)
N1 <sup>[3]</sup> –P–N1 <sup>[3]</sup>	102,2(3)	P–N2 <sup>[2]</sup> –P	123,1(4)	O1–Li–O3	118,8(2) (3x)
N2 <sup>[2]</sup> –P–S	115,6(2)			Li–O1–Li	80,6(4) (3x)
N1 <sup>[3]</sup> –P–S	113,7(2) (2x)				

Der Vergleich des bei Raumtemperatur gemessenen Pulverdiffraktogrammes mit einem auf Grundlage der Einkristalldaten berechneten (Abb. 5.3-7) zeigt eine gute Übereinstimmung.

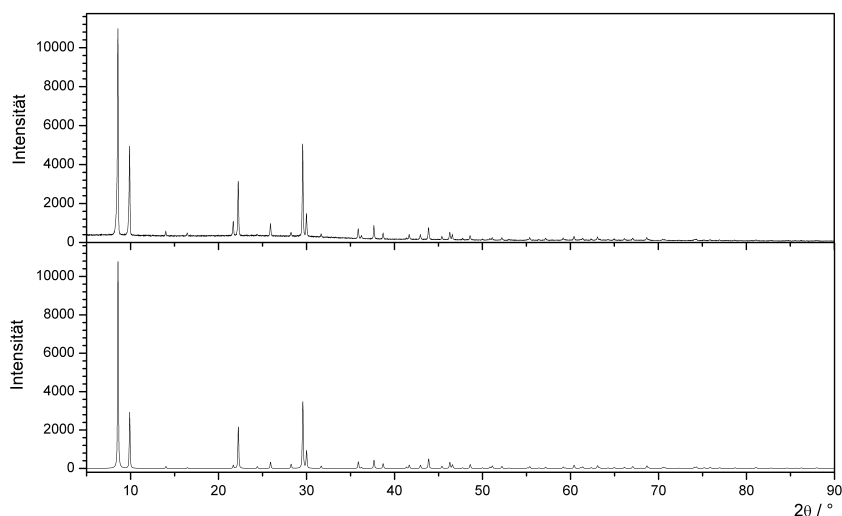


Abb. 5.3-7: Pulverdiffraktogramm von Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O. Das gemessene Pulverdiagramm (oben) ist dem aus den Daten der Strukturverfeinerung simulierten Diagramm (unten) gegenübergestellt.

## 5.4 Strukturbeschreibung

Das Lithiumsalz  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]$  besteht in seinem Hydrat aus drei verschiedenen Baugruppen (Abb. 5.4-1). Hier findet sich zum einen das sechsfach negativ geladene Käfiganion in ideal symmetrischer Form aus zwölf  $\text{SPN}_3$ -Tetraedern wieder. In der Kristallstruktur wird dieses Käfiganion ausschließlich von einem kristallographisch unabhängigen Tetraeder aus je einem Phosphor-, einem Schwefel- sowie zwei Stickstoffatomen  $\text{N}^{[2]}$  und  $\text{N}^{[3]}$  aufgebaut. Es besitzt die lokale Symmetrie  $2/m\bar{3}$  mit einem Inversionszentrum im Schwerpunkt des Käfigs. Die Bindungslängen P–N verhalten sich wie erwartet und teilen sich in einen kürzeren und einen längeren Abstand auf (P– $\text{N}^{[2]}$ : 159,5 pm; P– $\text{N}^{[3]}$ : 171 pm). Als zweite Einheit bildet sich ein verzerrter Würfel, der an den Ecken wechselweise mit Lithium und Sauerstoff besetzt ist. Lithium wird darin verzerrt tetraedisch von Sauerstoff koordiniert. Drei der vier O-Atome (O1) befinden sich an den Ecken des Würfels im Abstand von 200,6 pm, das vierte O-Atom (O3) bindet exocyclisch im Abstand von 211 pm an Lithium. Diese tetraedrische Koordination wie auch die Abstände sind aus vielen Li-Verbindungen mit Kristallwasser bekannt<sup>[84, 85]</sup>. Der exocyclische Li–O-Abstand ist mit 211 pm eher zu den langen Abständen zu rechnen. Jedoch finden sich in  $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (214,8 pm) noch längere<sup>[86]</sup>. Die Verbindung zum dritten Strukturelement wird über das exocyclische O-Atom O3 hergestellt. Über mögliche Wasserstoffbrücken bildet sich ein Pentagondodekaeder aus Sauerstoffatomen, deren Abstand 264 (O2–O3) bzw. 292 pm (O2–O2) beträgt.

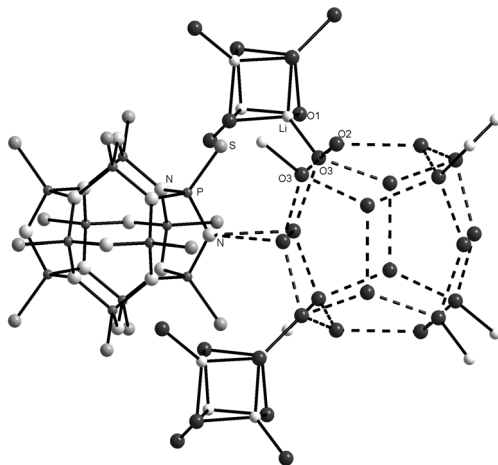


Abb. 5.4-1: Anordnung der drei Baugruppen in  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ .

Die beiden zuletzt genannten Strukturelemente können nicht mit letzter Gewißheit bewiesen werden. Für die Lithium- wie auch die Sauerstoffpositionen O3 müssen stochastische Fehlorderungen angenommen werden, für die aber noch kein gesichertes Fehlorderungsmodell aufgestellt werden kann. Es dürfen nur jeweils drei der vier Positionen besetzt sein. Das Pentagondodekaeder ist möglicherweise über Wasserstoffbrückenbindungen von den O2 zu den N<sup>[2]</sup> mit dem Käfiganion verbunden. Dabei gehen von jedem N<sup>[2]</sup> zwei Bindungen mit 308 pm Länge zu je einem O2. Diese Bindungen sind also deutlich länger als die oben aufgeführten, was auf eine schwächere Wechselwirkung schließen läßt.

Im Kristall liegt der Schwerpunkt des Käfiganions im Zentrum der Elementarzelle und auf allen Kantenmitten (Oktaederlücke) (Abb. 5.4-2). Der Schwerpunkt des Sauerstoff-Pentagondodekaeders befindet sich auf jeder Ecke und allen Flächenmitten der Elementarzelle. Der Schwerpunkt der Li-O2-Würfel liegt auf 1/4 1/4 1/4 und symmetrieäquivalenten Positionen, also an der Position der Tetraederlücken.

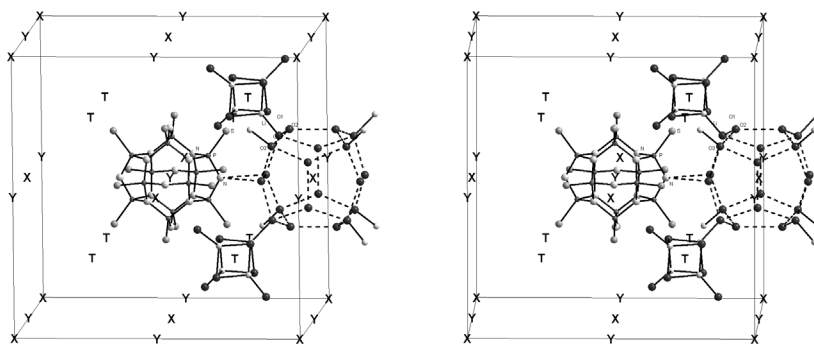


Abb. 5.4-2: Stereobild der Positionen der Baugruppen in Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] in der Elementarzelle, Schwerpunkte der Baugruppen mit Buchstaben symbolisiert (Käfiganion: Y; Li-O-Würfel: T, O-Pentagondodekaeder: X).

Durch die koordinativen Bindungen von allen N<sup>[2]</sup> ausgehend in alle drei Raumrichtungen zu den Sauerstoffatomen O2 ist jedes Käfiganion oktaedrisch von Pentagondodekaedern umgeben. Umgekehrt ist jeder Pentagondodekaeder oktaedrisch von Käfiganionen koordiniert. Die Li-O2-Würfel werden von jeweils vier Pentagondodekaedern tetraedrisch umgeben. Betrachtet man ausschließlich die Schwerpunkte der drei Strukturelemente, so erkennt man eine Analogie zu anderen kubischen Strukturen. Es handelt sich im vorliegenden Fall um eine zur MnCu<sub>2</sub>Al-Struktur (Heuslersche Verbindung) analoge

Anordnung. Den Al-Atomen entsprechen die Schwerpunkte der Pentagondodekaeder aus Wassermolekülen und befinden sich wie diese auf den Ecken und Flächenmitten der Elementarzelle. Die Oktaederlücken der  $\text{MnCu}_2\text{Al}$ -Struktur werden von Mn besetzt und weisen damit die gleiche Koordination auf wie die Käfiganionen. Die Li-O<sub>2</sub>-Polyeder sitzen in allen Tetraederlücken und sind den Cu-Atomen vergleichbar. Es handelt sich bei der vorliegenden Verbindung um eine Strukturvariante des NaCl-Typs, bei dem sämtliche Lücken besetzt sind.

## 5.5 Spektroskopische Untersuchungen

### 5.5.1 IR- und Raman-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$  (Abb. 5.5-1) wurde in einer KBr-Matrix im Bereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Es zeigt die für das Kristallwasser zu erwartenden Schwingungen bei 3402  $\text{cm}^{-1}$  für die Streckschwingung und bei 1617  $\text{cm}^{-1}$  für die Deformationsschwingung. Die typischen Schwingungen des P–N-Gerüsts finden sich im Bereich von 1150 bis 700  $\text{cm}^{-1}$ . Die symmetrische bzw. antisymmetrische Streckschwingung der P–N<sup>[3]</sup>-Gruppe erkennt man bei 734 bzw. 953  $\text{cm}^{-1}$ , die antisymmetrische P–N<sup>[2]</sup>-Schwingung bei 1118  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 541  $\text{cm}^{-1}$  schließlich findet sich die P–S-Streckschwingung. Im Bereich der N–H-Schwingungen um 3100  $\text{cm}^{-1}$  sind keine Banden zu erkennen, so daß von einer vollständigen Deprotonierung ausgegangen werden kann.

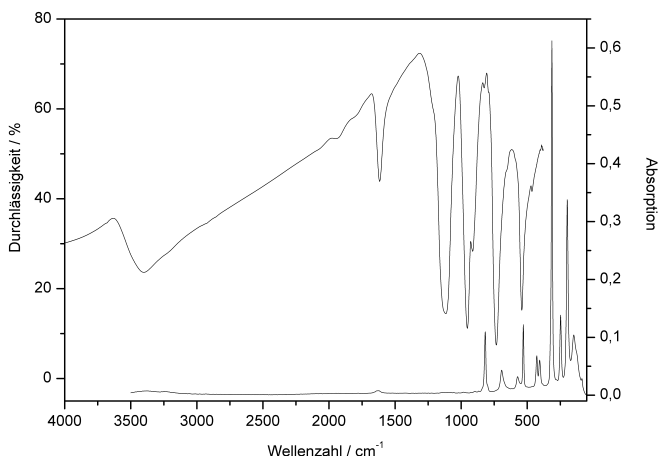


Abb. 5.5-1: IR- und Raman-Spektrum von  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ . Das IR-Spektrum ist in Transmission, das Raman-Spektrum in Absorption aufgetragen.

Das Raman-Spektrum (Abb. 5.5-1) wurde ohne Trägermaterial in einem Bereich von 3500 bis 10 cm<sup>-1</sup> in Absorption aufgenommen. Hier lassen sich die P–N<sup>[3]</sup>-Streckschwingungen bei 694 cm<sup>-1</sup> (symmetrisch) und bei 428 und 406 cm<sup>-1</sup> (antisymmetrisch) zuordnen. Die symmetrische P–N<sup>[2]</sup>-Streckschwingung findet sich bei 817 cm<sup>-1</sup>, die entsprechende Deformationsschwingung bei 574 cm<sup>-1</sup>. Die P–S-Streckschwingung erkennt man bei 530 cm<sup>-1</sup>. Im Bereich von 314 bis 198 cm<sup>-1</sup> liegen weitere Gerüstschwingungen des Käfiganions, deren Zuordnung nicht eindeutig möglich ist, da sich in diesem Bereich Schwingungen des Kristallgitters und Molekülschwingungen überlagern.

Tab. 5.5-1: Die in IR- und Raman-Spektren beobachteten Banden und ihre Zuordnung.

Beobachtete Frequenz / cm <sup>-1</sup>		Zuordnung
IR-Spektrum	Raman-Spektrum	
3402 (m, br)		v (H <sub>2</sub> O)
1617 (m)		δ (H <sub>2</sub> O)
1118 (s, br)		v <sub>as</sub> (P–N <sup>[2]</sup> )
953 (s, br)		v <sub>as</sub> (NP <sub>3</sub> )
	817 (m, br)	v <sub>s</sub> (P–N–P)
734 (s, br)	694 (m, br)	v <sub>s</sub> (NP <sub>3</sub> )
	574 (w, br)	δ (P–N–P)
541 (s)	530 (m)	v <sub>s</sub> (P–S)
465 (m)		δ (N–P–N)
	428 (w)	} δ <sub>s, as</sub> (NP <sub>3</sub> )
	406 (w)	
	314 (s)	} v <sub>Gerüst</sub>
	248 (m)	
	198 (s)	
	148 (m)	
	86 (w)	

### 5.5.2 NMR-Spektroskopie

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abb. 5.5-2) zeigt wie in  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$  ein Singulett bei 29,4 ppm. Ebenso findet sich im  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 5.5-3) nur ein Signal für eine Phosphorlage bei 27,7 ppm, was den Befund aus den kristallographischen Daten bestätigt. Die zusätzlich erkennbaren Linien sind Rotationsseitenbanden, die durch die Aufnahmetechnik entstehen.

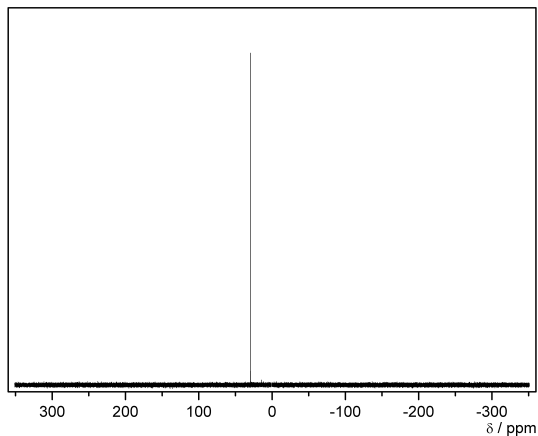


Abb. 5.5-2:  $^{31}\text{P}$ -NMR von  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$  (25 °C,  $\text{D}_2\text{O}$ , 161,835 MHz).

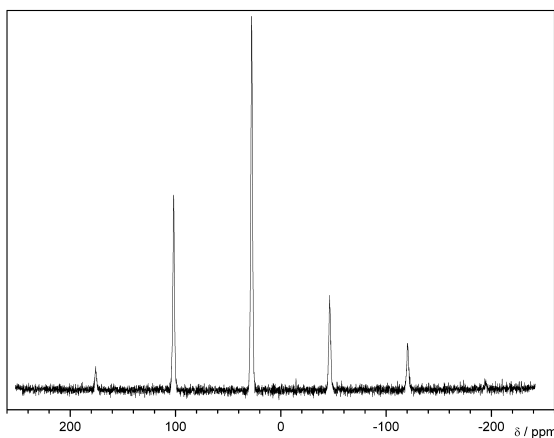


Abb. 5.5-3:  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR von  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$  (25 °C, 161,835 MHz, 15 kHz Rotationsfrequenz, Linienbreite 445 Hz).



Zur Untersuchung der Lithiumlage wurden  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Hier zeigte sich schon ohne Rotation um den „magischen Winkel“, daß die Linien sehr schmal sind (Abb. 5.5-4). Bei einer geringen Rotationsfrequenz verringert sich die Linienbreite auf ein Hundertstel des ursprünglichen Wertes und erreicht damit Werte der Flüssig-NMR (Abb. 5.5-5). Dieses ungewöhnliche Verhalten läßt den Schluß zu, daß auch im Festkörper eine hohe Mobilität im Rahmen der NMR-Zeitskala vorliegt.

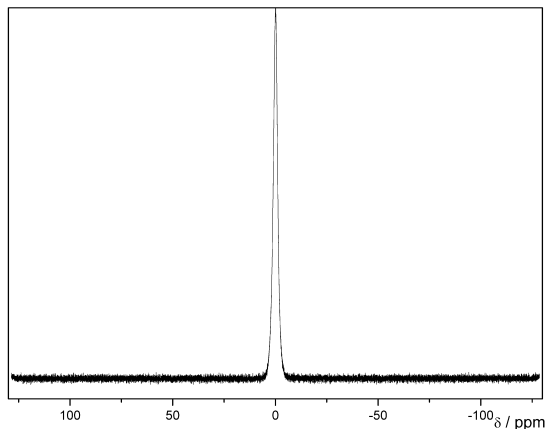


Abb. 5.5-4:  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR von  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$  (25 °C, 194,402013 MHz, 0 kHz Rotationsfrequenz, 490 Hz Linienbreite, ohne Referenz).

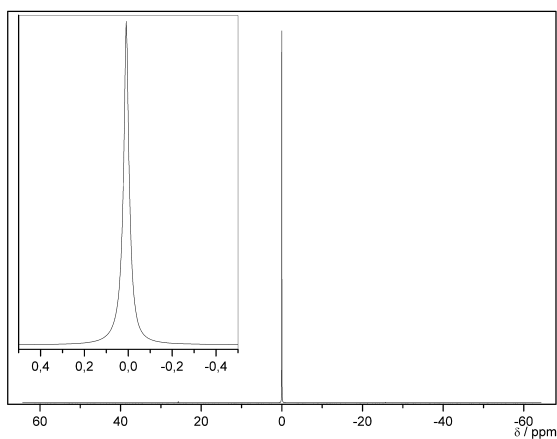


Abb. 5.5-5:  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR von  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$  (25 °C, 194,402013 MHz, 5 kHz Rotationsfrequenz, 5,34 Hz Linienbreite, ohne Referenz).

## 6. $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

Das Ammoniumkation ist in seinen Eigenschaften den Alkaliionen stark verwandt<sup>[87]</sup>. Sein Ionenradius entspricht mit 155 pm etwa dem von  $\text{K}^+$  (151 pm für vierfache bzw. 152 pm für sechsfache Koordination)<sup>[88]</sup>. Zusätzlich bietet das Ammoniumion verstärkt die Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden und so strukturdirektierenden Einfluß auf die Bildung der Kristallstruktur zu nehmen. Für eine spätere Kondensation zu dreidimensionalen Festkörperstrukturen bietet sich Ammonium als Gegenion ebenfalls an, da es aktiv als Stickstofflieferant zur Verfügung stehen kann<sup>[89]</sup>.

### 6.1 Synthese

Das Ammoniumsalz der Säure  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$  kann aufgrund der Selektivitätsreihe (vgl. Gl. 1.2-1) nicht über einen Ionentauscher hergestellt werden, sondern nur direkt über eine Säure-Base-Reaktion zwischen der Säure  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$  und  $\text{NH}_3$  in wäßriger Lösung. Dazu werden 1,21 g (1,0 mmol)  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 1 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung (25 %ig) versetzt. Aus der Lösung erhält man innerhalb von wenigen Tagen 1,18 g (96,3 %)  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  in Form von transparenten hexagonalen Kristallen.

Die analytische Zusammensetzung wurde anhand von Verbrennungsanalyse bzw. ICP-AAS ermittelt und ergab folgende Werte: P gef. 29,06 (ber. 29,11), S 30,18 (30,13), N 22,60 (21,94), H 3,58 (3,79) Gew.-%.

### 6.2 Röntgenographische Untersuchungen

#### 6.2.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Das Pulverdiffraktogramm von  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  konnte hexagonal mit den Gitterkonstanten  $a = 1153,8(2)$  und  $c = 2033,6(4)$  pm indiziert werden. Die Verfeinerung findet sich im Anhang in Kap. 12.4.

Tab. 6.2-1: Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen und Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung von  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ .

Diffraktometer	Stoe Stadi P
Strahlung	Cu-K $_{\alpha 1}$ (Ge-Monochromator), $\lambda = 154,056 \text{ pm}$
Meßtemperatur / K	293(2)
Anzahl der Reflexe	55
Bereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Verfeinerungsprogramm	S-TREOR99
M20 (de Wolff-Figure of merit)	36
Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten / pm	1152,85(9) 2034,5(3)
Zellvolumen / pm <sup>3</sup>	$2341,71 \cdot 10^6$

### 6.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Für die Strukturaufklärung von  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  wurde aus der eingeeengten Lösung ein  $0,40 \cdot 0,35 \cdot 0,16 \text{ mm}^3$  großer Einkristall unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Zur möglichst exakten Lokalisierung der Ammoniumionen sowie der Wassermoleküle erfolgte die Datensammlung auf einem Siemens-P4-Diffraktometer bei  $-100^\circ\text{C}$ . Dabei konnten 7851 Reflexe registriert werden. Nach Mittelung in der Laue-Klasse  $6/m$  wurden aus den erhaltenen 3592 Reflexen 3387 als beobachtet ( $F_o^2 \geq 2 \sigma(F_o^2)$ ) eingestuft ( $R_{\text{int}} = 0,0369$ ). Aus den Auslöschungsbedingungen ergaben sich die möglichen Raumgruppen  $P6_3$  und  $P6_3/m$ . Allerdings führte nur die Verfeinerung in der azentrischen Raumgruppe  $P6_3$  zu sinnvollen Ergebnissen. Die Lagen der schwereren Atome Phosphor und Schwefel wurden durch Direkte Methoden ermittelt. Nach der Verfeinerung der Atomkoordinaten von P und S gelang die Bestimmung der Position der N-Atome im Käfig durch Differenz-Fourier-Synthese. Auch die N-Atome der Ammoniumionen sowie die Sauerstoffatome konnten nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren des Käfigs lokalisiert werden. Aufgrund der sehr ähnlichen Streufaktoren der beiden Elemente O und N gelang eine definitive Zuordnung der Positionen nur durch wechselweise Besetzung der Positionen mit Sauerstoff oder Stickstoff und anschließender Bewertung der Gütefaktoren und insbesondere der thermischen Auslenkungsparameter. Zeigten diese eine signifikante Verschlechterung, wurde das entsprechende Modell verworfen. Trotz Tieftemperaturmessung konnten die Wasserstoffatome an Stickstoff und an Sauerstoff nur vereinzelt lokalisiert werden. Die

Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Temperaturfaktors (1,2-facher Wert des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die Bestimmung des Ursprungs erfolgte nach der Methode von Flack und Schwarzenbach<sup>[90]</sup>. Durch Messung der Reflexe und ihrer Friedel-Paare konnte über den Flack-Parameter<sup>[91]</sup> die Richtung der polaren Achse festgestellt werden. Die endgültige Verfeinerung aller Ortsparameter mit anisotropen Temperaturfaktoren aller Nicht-Wasserstoff-Atome gegen  $F^2$  konvergierte mit  $R1 = 0,0726$  und  $wR2 = 0,2074$ . In Tab. 6.2-2 finden sich die Parameter der Kristallstrukturbestimmung und in Tab. 6.2-3 ausgewählte interatomare Abstände. Die verfeinerten Atomparameter sind im Anhang Kap. 12.4 in Tab. 12.4-1, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 12.4-2 aufgeführt. Im Vergleich des gemessenen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiagrammes (Abb. 6.2-1) zeigen sich drei Reflexe einer bislang nicht identifizierten Phase. Sie sind mit einem Stern gekennzeichnet und wurden bei der Verfeinerung nicht mitberücksichtigt.

Tab. 6.2-2: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ .

Formel	$(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1204,88
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3$ (Nr. 173)
Vierkreisdiffraktometer	P4, Fa. Siemens, Karlsruhe
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Gitterkonstanten / pm	$a = 1153,2(1)$ $c = 2035,6(2)$
Zellvolumen / $\text{pm}^3$	$2344,5(3) \cdot 10^6$
Formeleinheiten / Zelle	2
Röntgenogr. Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,758
F(000)	1272
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	1,028
Meßtemperatur / K	173
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,40 \cdot 0,35 \cdot 0,16$
Kristallfarbe	farblos
Meßbereich	$2,00^\circ \leq \theta \leq 27,48^\circ$
$h, k, l$	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -26 \leq l \leq 26$ ; 2 Oktanten
Scan-Modus	$\omega$ -Scan
Anzahl gemessener Reflexe	7851
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3592 ( $R_{\text{int}} = 0,0369$ )
Anzahl beobachteter Reflexe	3387 ( $F_o^2 \geq 2 \sigma(F_o^2)$ )
Verfeinerte Parameter	167
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion, Absorption
Absorptionskorrektur	empirisch, $\Psi$ -Scan
min. / max. Transmission	0,8693 / 0,9668
Extinktionskoeffizient	0,024(2)
min. / max. Restelektronendichte / $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-0,788 / 0,874
Flack-Parameter	0,1(4)
GOF	1,182
R-Werte	$R1 = 0,0726$ für 3387 Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; $wR2 = 0,2074$ für alle Reflexe
Wichtung	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0,0819 P)^2 + 12,6999 P$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_o^2) / 3$

Tab. 6.2-3: Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) in (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 10 H<sub>2</sub>O (Standardabweichung in Klammern).

P1–S1	193,4(3)	P2–S2	194,7(3)	N10–H11	95,86
P1–N3 <sup>[3]</sup>	170,4(7)	P2–N3 <sup>[3]</sup>	171,6(7)	N10–H12	95,92
P1–N4 <sup>[3]</sup>	173,0(7)	P2–N4 <sup>[3]</sup>	169,6(7)	O2–H21	83,33
P1–N5 <sup>[2]</sup>	159,5(8)	P2–N6 <sup>[2]</sup>	160,5(7)	O4–H41	84,78
P3–S3	193,6(3)	P4–S4	193,7(3)		
P3–N1 <sup>[3]</sup>	171,0(2)	P4–N2 <sup>[3]</sup>	171,4(2)		
P3–N3 <sup>[3]</sup>	170,8(7)	P4–N4 <sup>[3]</sup>	170,8(7)		
P3–N5 <sup>[2]</sup>	160,9(8)	P4–N6 <sup>[2]</sup>	160,2(8)		
N5 <sup>[2]</sup> –P1–N3 <sup>[3]</sup>	106,0(4)	N6 <sup>[2]</sup> –P2–N4 <sup>[3]</sup>	105,2(4)	N5 <sup>[2]</sup> –P3–N3 <sup>[3]</sup>	104,3(4)
N5 <sup>[2]</sup> –P1–N4 <sup>[3]</sup>	104,5(4)	N6 <sup>[2]</sup> –P2–N3 <sup>[3]</sup>	105,8(4)	N5 <sup>[2]</sup> –P3–N1 <sup>[3]</sup>	105,7(3)
N3 <sup>[3]</sup> –P1–N4 <sup>[3]</sup>	102,4(3)	N4 <sup>[3]</sup> –P2–N3 <sup>[3]</sup>	102,8(3)	N3 <sup>[3]</sup> –P3–N1 <sup>[3]</sup>	101,3(4)
N5 <sup>[2]</sup> –P1–S1	114,4(3)	N6 <sup>[2]</sup> –P2–S2	114,8(3)	N5 <sup>[2]</sup> –P3–S3	116,5(3)
N3 <sup>[3]</sup> –P1–S1	113,9(3)	N4 <sup>[3]</sup> –P2–S2	114,1(3)	N3 <sup>[3]</sup> –P3–S3	112,2(3)
N4 <sup>[3]</sup> –P1–S1	114,5(3)	N3 <sup>[3]</sup> –P2–S2	113,1(3)	N1 <sup>[3]</sup> –P3–S3	115,3(4)
N6 <sup>[2]</sup> –P4–N4	106,2(4)	P3–N1 <sup>[3]</sup> –P3	119,71(8) (3x)	P2–N4 <sup>[3]</sup> –P4	120,0(4)
N6 <sup>[2]</sup> –P4–N2	104,7(3)	P4–N2 <sup>[3]</sup> –P4	119,64(8) (3x)	P2–N4 <sup>[3]</sup> –P1	119,3(4)
N4 <sup>[3]</sup> –P4–N2	102,3(4)	P1–N3 <sup>[3]</sup> –P3	119,8(4)	P4–N4 <sup>[3]</sup> –P1	119,1(4)
N6 <sup>[3]</sup> –P4–S4	115,9(3)	P1–N3 <sup>[3]</sup> –P2	119,6(4)	P1–N5 <sup>[2]</sup> –P3	122,7(4)
N4 <sup>[2]</sup> –P4–S4	113,4(3)	P3–N3 <sup>[3]</sup> –P2	119,8(4)	P4–N6 <sup>[2]</sup> –P2	122,1(5)
N2 <sup>[3]</sup> –P4–S4	113,0(4)				

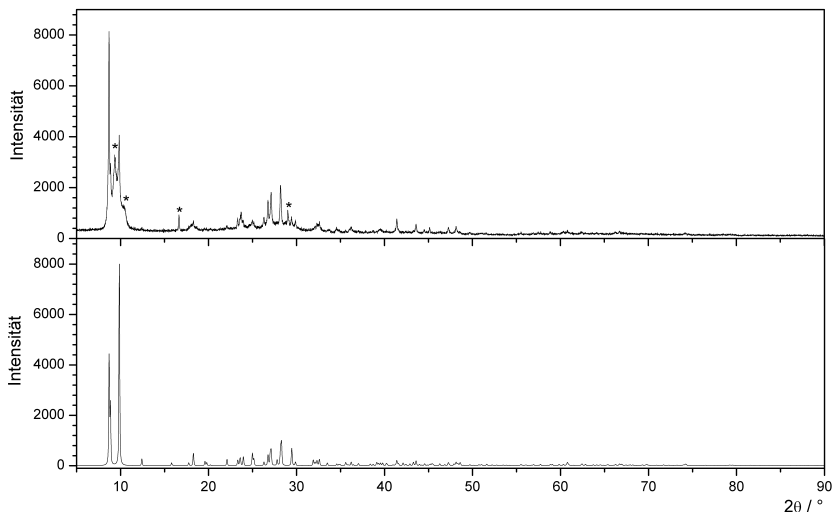


Abb. 6.2-1: Pulverdiffraktogramm von  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ . Das gemessene Pulverdiagramm (oben) ist dem aus den Daten der Strukturverfeinerung simulierten Diagramm (unten) gegenübergestellt. Nicht identifizierte Fremdreflexe sind mit \* gekennzeichnet.

Abgesehen von den Fremdreflexen zeigt die Gegenüberstellung des gemessenen mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiagramm eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Jedoch stimmen die gemessenen Intensitäten der beiden ersten Reflexe (002 und 101) nicht mit den berechneten überein. Die überhöhte gemessene Intensität des 002-Reflexes (gem. 100 %, ber. 64 %) deutet zusammen mit der deutlich größeren c-Gitterkonstante auf eine Vorzugsorientierung der Kristallite im Meßröhrchen hin. Sollte eine Vorzugsorientierung vorliegen, müßten alle 00l-Reflexe ( $l = 2n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ) eine verkehrte Intensität zeigen. Dementsprechend weist der 006-Reflex (gem. 10 %, ber. 6,5 %) die gleiche relative Abweichung auf. Der 004-Reflex kann aufgrund der sehr niedrigen Intensität (ber. 0,07 %) nicht beobachtet werden. Ebenso ist eine Aussage über die höheren Reflexe (008, 0010, usw.) nicht möglich. Alle anderen Reflexe wurden auch bei großen Winkeln mit guter Übereinstimmung berechnet.

### 6.3 Strukturbeschreibung

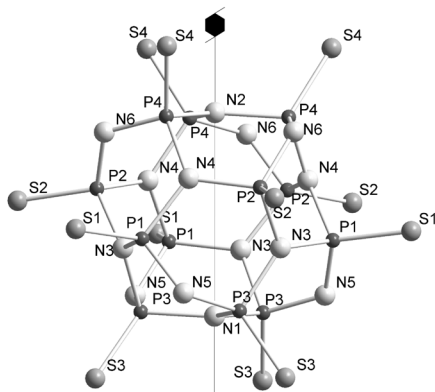


Abb. 6.3-1: Käfiganion  $[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]^{6-}$  mit  $6_3$ -Schraubenachse.

Wie in den bereits aufgeführten Verbindungen liegt auch in  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  das Käfiggerüst  $[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]^{6-}$  vor. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Verbindungen tritt hier das Käfiganion ohne Inversionszentrum auf. Durch die Stickstoffatome N1 und N2 verläuft die  $6_3$ -Achse (Abb. 6.3-1) und erzeugt so aus den kristallographisch unabhängigen Atomen beide in der Zelle vorliegenden Käfiganionen. Bei den Bindungslängen (Tab. 6.2-3) sind keine Auffälligkeiten zu beobachten (P–S: 193 - 194 pm; P–N<sup>[3]</sup>: 169 - 172 pm; P–N<sup>[2]</sup>: 159 - 161 pm). Die Umgebung aller N<sup>[3]</sup> ist nahezu ideal planar mit einer Summe der Bindungswinkeln von 359°. Auch die Winkel an N<sup>[2]</sup> weichen nur gering von dem idealen Wert für eine trigonal planare Koordination von 120° ab.

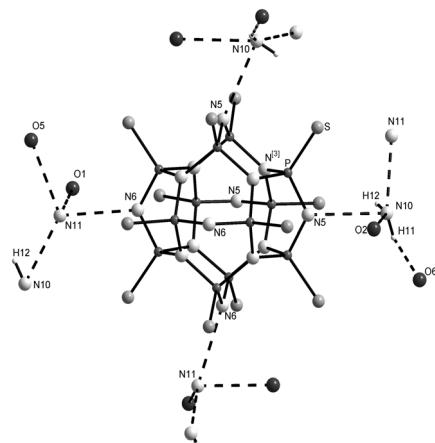


Abb. 6.3-2: Struktur von  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  mit Gegenionen und Wassermolekülen, über H-Brücken (gestrichelt) gebunden.

Die zweifach koordinierten Stickstoffatome N5 und N6, an denen die negative Teilladung lokalisiert ist, werden im Abstand von 299 pm bzw. 290 pm von den Ammoniumstickstoffatomen N10 bzw. N11 umgeben (Tab. 6.3-1). An N10 bindet über H11 O6 mit 182,9 pm sowie ein weiteres Wassermolekül O2 mit 298 pm Abstand. Mit dem zweiten Ammoniumstickstoffatom N11 steht in 275 pm Entfernung ein dritter Koordinationspartner zur Verfügung. Von N6 aus besteht eine ähnliche Koordination: im Abstand von 290 pm bindet das Ammoniumstickstoffatom

Wie in den bereits aufgeführten Verbindungen liegt auch in  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  das Käfiggerüst  $[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]^{6-}$  vor. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Verbindungen tritt hier das Käfiganion ohne Inversionszentrum auf. Durch die Stickstoffatome N1 und N2 verläuft die  $6_3$ -Achse (Abb. 6.3-1) und erzeugt so aus den kristallographisch unabhängigen Atomen beide in der Zelle vorliegenden Käfiganionen. Bei den Bindungslängen (Tab. 6.2-3) sind keine Auffälligkeiten zu beobachten (P–S: 193 - 194 pm; P–N<sup>[3]</sup>: 169 - 172 pm; P–N<sup>[2]</sup>: 159 - 161 pm). Die Umgebung aller N<sup>[3]</sup> ist nahezu ideal planar mit einer Summe der Bindungswinkeln von 359°. Auch die Winkel an N<sup>[2]</sup> weichen nur gering von dem idealen Wert für eine trigonal planare Koordination von 120° ab.



N11, an das seinerseits O1 im Abstand von 278 pm, O5 im Abstand von 290 pm und, wie schon erwähnt, das zweite Ammoniumstickstoffatom N10 gebunden sind.

Tab. 6.3-1: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm) und Winkel (in °) in  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  (D = Protonendonator, A = Protonenakzeptor; Standardabweichung in Klammern; a) Werte nach Anwendung der Korrektur mit PARST97)

D-H...A	D-H	D...A	H...A	D-H...A	D-H <sup>a)</sup>	H...A <sup>a)</sup>	D-H...A <sup>a)</sup>
N10–H12...N11	95,9(2)	275(2)	179(2)	176(1)	103	172,1	176,3
N10–H11...O6	95,9(2)	264(2)	182,9(1)	140(1)	103	177,5	138,77
N5...N10		299(2)					
N6...N11		290(2)					
N10...O2		298(4)					
N11...O1		278(2)					
N11...O5		290(3)					

Die Verknüpfung der Käfiganionen geschieht über weitere N–O-, O–O- sowie N–N-Kontakte. Die Wassermoleküle bzw. Ammoniumionen sitzen wie eine Schicht zwischen den Ebenen aus Käfiganionen (Abb. 6.3-3), die entlang der ab-Ebene verläuft. Die Käfiganionen selbst bilden ebenfalls eine Schicht in der ab-Ebene, Kontakte bestehen ausschließlich mit den Ammoniumionen. Dadurch entstehen in der "Käfigschicht" Kanäle aus zwei benachbarten Käfiganionen, in die von jedem Käfig ein Schwefelatom in diesen Hohlraum hinein ragt. Der Durchmesser dieses Kanals, ermittelt als Abstand zwischen O1 und O2, beträgt 724,4 pm, der Abstand der in diesen Kanal ragenden S-Atome beträgt 572,9 pm.

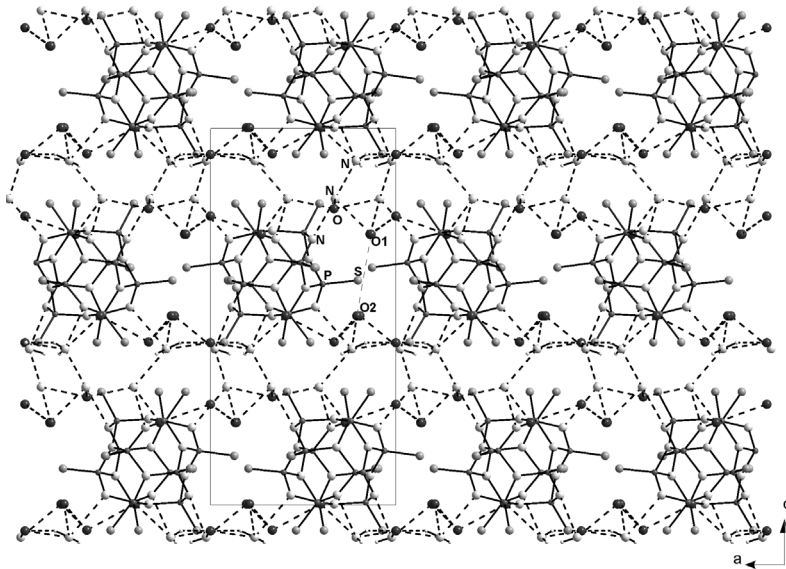


Abb. 6.3-3: Anordnung der Käfiganionen sowie der Gegenionen und Kristallwassermoleküle in der Elementarzelle von  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

In der Elementarzelle befinden sich die Schwerpunkte der Käfiganionen auf der Lage  $1/3 \ 2/3 \ z$  (Wyckoff-Position 2b). Durch die Elementarzelle laufen somit je zwei Schichten der Käfige und der Wassermoleküle bzw. Ammoniumionen.

## 6.4 Spektroskopische Untersuchungen

Deutlich sind im IR-Spektrum (Abb. 6.4-1) die Bande der O–H-Schwingungen des Kristallwassers bei  $3540 \text{ cm}^{-1}$  sowie die N–H-Schwingungen zwischen  $3200$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die entsprechenden Deformationsschwingungen finden sich für die O–H-Schwingungen bei  $1652$  bzw. bei  $1401 \text{ cm}^{-1}$  für die N–H-Schwingung. Die charakteristischen P–N-Gerüstsschwingungen sind hier dem Bereich zwischen  $1150$  und  $730 \text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen. Die P–S-Schwingung liegt bei  $540 \text{ cm}^{-1}$ .

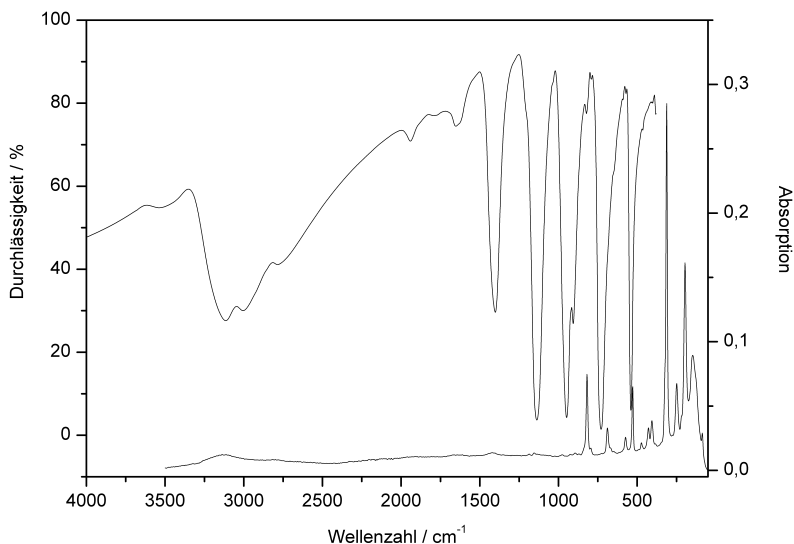


Abb. 6.4-1: IR- und Raman-Spektrum von  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ . Das IR-Spektrum ist in Transmission, das Raman-Spektrum in Absorption aufgetragen.

Ebenso befinden sich die Raman-aktiven Schwingungen (Abb. 6.4-1) im bekannten Bereich. So liegen die P–N<sup>[3]</sup>-Schwingungen bei  $694 \text{ cm}^{-1}$  (Valenzschwingung) bzw. bei  $428$  und  $406 \text{ cm}^{-1}$  (Deformationsschwingung) sowie weitere Gerüstsschwingungen zwischen  $312$  und  $196 \text{ cm}^{-1}$ . Die P–S-Schwingung zeigt sich bei  $530 \text{ cm}^{-1}$ .

Tab. 6.4-1: Die in IR- und Raman-Spektren beobachteten Banden und ihre Zuordnung.

Beobachtete Frequenz / $\text{cm}^{-1}$		Zuordnung
IR-Spektrum	Raman-Spektrum	
3540 (w, br)		$\nu (\text{H}_2\text{O})$
3115 (m, br)		$\nu (\text{NH})$
1652 (w, br)		$\delta (\text{H}_2\text{O})$
1401 (s)		$\delta (\text{NH})$
1136 (s, br)		$\nu_{\text{as}} (\text{P}-\text{N}^{[2]})$
949 (s, br)		$\nu_{\text{as}} (\text{NP}_3)$
	819 (m, br)	$\nu_{\text{s}} (\text{P}-\text{N}-\text{P})$
766 (s, br)	690 (m, br)	$\nu_{\text{s}} (\text{NP}_3)$
	574 (w, br)	$\delta (\text{P}-\text{N}-\text{P})$
534 (s)	530 (m)	$\nu_{\text{s}} (\text{P}-\text{S})$
	428 (w)	$\left. \begin{array}{l} \delta_{\text{s, as}} (\text{NP}_3) \end{array} \right\}$
	406 (w)	
	312 (s)	$\left. \begin{array}{l} \nu_{\text{Gerüst}} \end{array} \right\}$
	248 (m)	
	196 (s)	
	148 (m)	
	86 (w)	

## 7. $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$

### 7.1 Einführung

In allen bislang synthetisierten und strukturell untersuchten Verbindungen vom  $[\text{P}_{12}\text{N}_{14}]$ -Käfigtyp findet sich das Lösungsmittel Wasser in erheblicher Menge in den Einkristallen wieder und trägt aktiv zur Fernordnung bei. Wäre es möglich, die Säure  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$  auch wasserfrei oder in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel zu erhalten, müßte dies Auswirkungen auf die Fernordnung haben. Vorstellbar wäre, daß weiterhin Wasserstoffbrücken als strukturdirektierende Faktoren existieren, oder aber auch, daß die Kristallstruktur zusammenbricht und nur noch eine Ordnung im Nahbereich besteht. Zur Klärung dieser Frage mußte eine Möglichkeit der Trocknung gefunden werden, bei der der Käfig erhalten bleibt, aber das Kristallwasser quantitativ entfernt wird. Ferner sollte kein Nebenprodukt bei der Trocknung entstehen, das anschließend durch weitere Schritte wieder extrahiert werden müßte.

Zur Trocknung wird eine Verbindung üblicherweise erwärmt und das entweichende Wasser durch eine Vakuumpumpe entfernt. Wie thermische Analysen zeigen (Abb. 7.1-1), verliert die molekulare Säure  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$  von 50 bis 250 °C tatsächlich neun Mol des Kristallwassers. Allerdings verbleibt immer noch ein Teil des Wassers in der Verbindung. Ab 300 °C tritt dann eine merkliche Zersetzung des Käfiggerüsts ein, was durch die Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  nachgewiesen werden konnte.

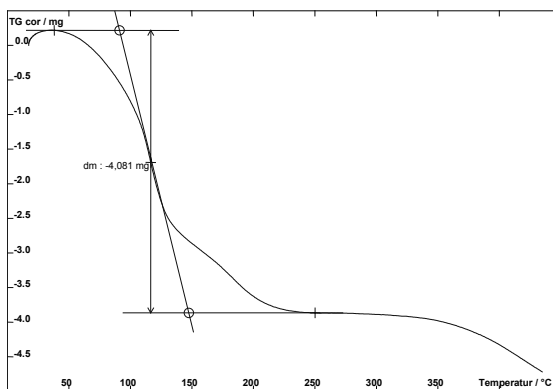


Abb. 7.1-1: TG-Aufnahme von  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ , Einwaage: 30,759 mg, Heizrate: 20 K / min, extrapoliert auf 0 K / min.

Bei milderen Temperaturbedingungen über längere Zeit und auch durch Trocknung über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> im Vakuum konnte das Kristallwasser nicht vollständig entfernt werden, was mit IR-spektroskopischen Methoden gezeigt werden konnte (Abb. 7.1-2).

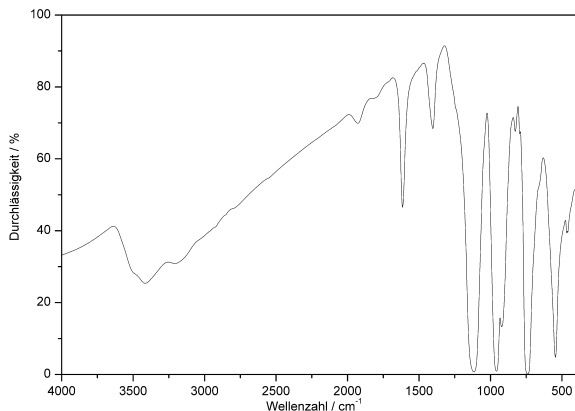
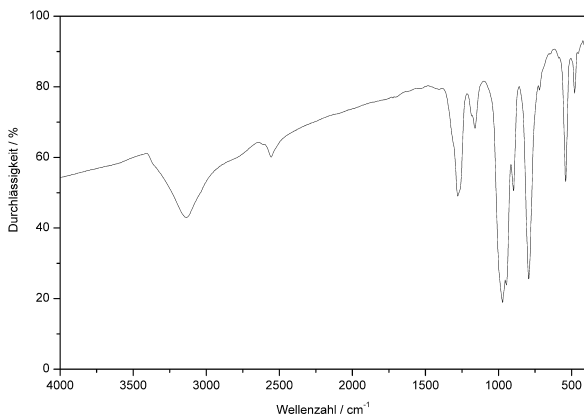


Abb. 7.1-2: IR-Spektrum der mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> behandelten Verbindung P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>6</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O.

Tab. 7.1-1: Zuordnung der Frequenzen zum IR-Spektrum in Abb. 7.1-2.

Beobachtete Frequenz / cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	Beobachtete Frequenz / cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
3416 (m, br)	ν (H <sub>2</sub> O)	958 (s)	ν <sub>as</sub> (NP <sub>3</sub> )
3137 (m, br)	ν (NH)	922 (s, sh)	
1928 (w)		741 (s)	ν <sub>s</sub> (NP <sub>3</sub> )
1615 (m)	δ (H <sub>2</sub> O)	546 (s)	ν <sub>s</sub> (P–S)
1403 (m)	δ (NH)	467 (w)	δ (N–P–N)
1117 (s)	ν <sub>as</sub> (P–NH)		

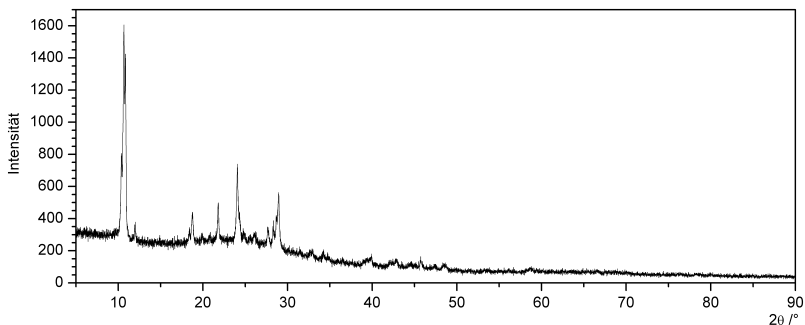
Daher wurde auf eine „chemische“ Art der Trocknung zurückgegriffen. Bei der Reaktion von SOCl<sub>2</sub> mit Spuren von Wasser entsteht quantitativ gasförmiges SO<sub>2</sub> und HCl, welche beide das Reaktionsgemisch verlassen. Im Vakuum können anschließend eventuell noch vorhandene Spuren beider Gase entfernt werden. Bei IR-spektroskopischen Untersuchungen (Abb. 7.1-3) waren keine Schwingungen mehr vorhanden, die auf Wasser hindeuten, jedoch konnten alle Käfig-typischen Schwingungen zugeordnet werden (Tab. 7.1-2).

Abb. 7.1-3: IR-Spektrum der wasserfreien Säure  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$ .

Tab. 7.1-2: Zuordnung der Frequenzen zum IR-Spektrum in Abb. 7.1-3.

Beobachtete Frequenz / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	Beobachtete Frequenz / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
3137 (m, br)	$\nu$ (NH)	944 (sh)	
2556 (w)		898 (m)	
1421 (vw)	$\delta$ (NH)	792 (s, br)	$\nu_s$ ( $\text{NP}_3$ )
1161 (s)	$\nu_{\text{as}}$ (P–NH)	541 (s)	$\nu_s$ (P–S)
971 (s, br)	$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NP}_3$ )	479 (m)	$\delta$ (N–P–N)

Die Verbindung verliert jedoch mit der Trocknung ihre Fernordnung. Wie das Pulverdiffraktogramm (Abb. 7.1-4) zeigt, ist zwar noch eine geringe Kristallinität vorhanden, aber eine Strukturlösung aus diesen Daten ist, auch wegen der Größe des Käfigs und der Vielzahl der Atome, nicht möglich.

Abb. 7.1-4: Pulverdiffraktogramm der getrockneten Säure  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$ .

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasserstoffbrücken auf die Bildung der Kristallstruktur wurden Löslichkeitsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Mit den protischen polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Ethanol gelang es nicht, P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> zu lösen. Erstaunlicherweise erfolgte auch in flüssigem Ammoniak keine Lösung, obwohl die Bildung der ionischen Verbindung (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] zu erwarten gewesen wäre. Aus der Gruppe der dipolaren, aprotischen Lösungsmittel (u.a. Acetonitril, Aceton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid) konnte ausschließlich Dimethylacetamid dehydratisiertes P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> lösen, obwohl Acetonitril und Dimethylacetamid ähnliche Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon = 35,94$  bzw.  $37,78$ )<sup>[92]</sup> und somit eine ähnliche Polarität aufweisen.

## 7.2 Synthese

Zur wasserfreien Darstellung von P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> wurden 1,89 g (1,55 mmol) P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O mit 5 ml SOCl<sub>2</sub> in einer ausgeheizten Schlenkfritte im Argonstrom bei Raumtemperatur unter Rühren versetzt. Nach Ende der Gasentwicklung (30 min) wurde vom Produkt überschüssiges SOCl<sub>2</sub> abfiltriert und die erhaltene Säure P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur von restlichen Gasspuren befreit. Es konnten so 1,47 g (1,52 mmol) P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> erhalten werden, die unter Schutzgas mehrere Monate ohne Zersetzung oder Anlagerung von Wasser gelagert werden können.

Aus einer Lösung von 14,2 mg (0,015 mmol) P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> in 1 ml Dimethylacetamid wurden durch vorsichtiges Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (15 hPa) bei Raumtemperatur transparente farblose Kristalle erhalten. Elementaranalytische Untersuchungen zeigten, daß auch hier analog zu den „wäßrigen“ Verbindungen Lösungsmittel mit in das Kristallgitter eingebaut wird. Die aus Verbrennungsanalyse bzw. ICP-AAS analytisch bestimmte Zusammensetzung beträgt: P gef. 23,69 (ber. 23,65), S 24,41 (24,48), N 19,44 (19,61), H 4,28 (4,75), C 18,27 (21,40) Gew. %.



### 7.3 Röntgenographische Untersuchungen

#### 7.3.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$  lieferte eine monokline Gittermetrik mit den Gitterkonstanten  $a = 1651,8(4) \text{ pm}$ ,  $b = 1572,1(4) \text{ pm}$ ,  $c = 1433,4(5) \text{ pm}$ ,  $\beta = 112,30(4)^\circ$  (Verfeinerung unter 12.5). Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe  $P2_1/n$ , was auch durch eine Profilanpassung mittels GSAS (Abb. 7.3-1) belegt werden konnte.

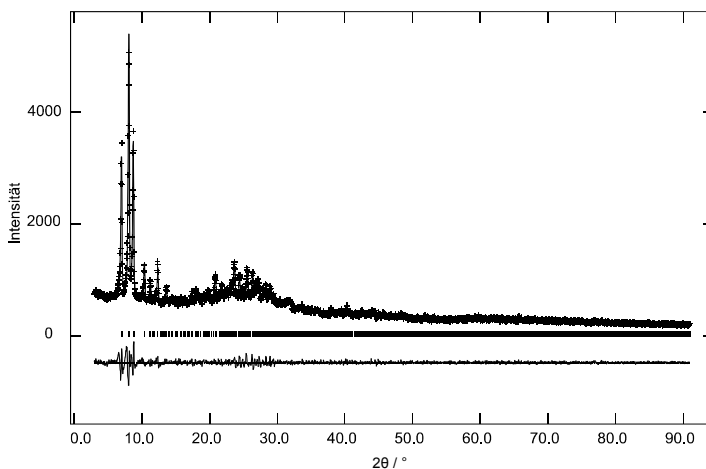


Abb. 7.3-1: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten von  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$ . Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Tab. 7.3-1: Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen und Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung von (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA.

Diffraktometer	Stoe Stadi P4	
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> (Ge-Monochromator), λ= 154,056 pm	
Meßtemperatur / K	293(2)	
Anzahl der Reflexe	32	
Bereich	5° ≤ 2θ ≤ 90°	
Kristallsystem	monoklin	
Verfeinerungsprogramm	S-TREOR99	GSAS (Rietveld-Algorithmus)
Gütefaktoren	M20 = 16	R <sub>p</sub> = 0,046; R <sub>wp</sub> = 0,0601; χ <sup>2</sup> = 0,9257
Gitterkonstanten / pm, °	a = 1651,8(4)	a = 1643,9(2)
	b = 1572,1(4)	b = 1571,9(2)
	c = 1433,4(5)	c = 1430,2(2)
	β = 112,30(4)	β = 112,213(6)
Zellvolumen / pm <sup>3</sup>	3443,92 · 10 <sup>6</sup>	3421,4 · 10 <sup>6</sup>

### 7.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturaufklärung erfolgte an einem 0,40 · 0,36 · 0,30 mm<sup>3</sup> großen Einkristall, der unter einem Polarisationsmikroskop ausgesucht und in eine Glaskapillare eingeschmolzen wurde. Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens P4 Diffraktometer bei –100 °C und lieferte 29120 Reflexe. Nach Mittelung in der Laue-Klasse 2/m wurden 7756 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, wovon 6388 als beobachtet ( $F_o^2 \geq 2 \sigma(F_o^2)$ ) eingestuft werden konnten ( $R_{\text{int}} = 0,0344$ ). Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Lagen der schweren Atome P und S wurden durch Direkte Methoden ermittelt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten konnten anschließend die Positionen der leichteren Atome O, N und C durch Differenz-Fourier-Synthese eindeutig lokalisiert werden. Durch Differenz-Fourier-Synthese konnte nach anisotroper Verfeinerung aller Auslenkungsparameter die Position des Wasserstoffatoms an N1 bestimmt werden. Eine weitere Protonierung der Stickstoffatome des Käfigs konnte nicht beobachtet werden. Dagegen fanden sich eindeutig Wasserstoffatome am Stickstoff des Dimethylammoniumstickstoffes N41 sowie an O21 des N,N-Dimethylacetamidoniums.

Die Wasserstoffatome an den Methylgruppen wurden geometrisch lokalisiert und unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Temperaturfaktors (1,2-facher Wert des jeweils mit H verknüpften Atoms) verfeinert. Die Verfeinerung des Wasserstoffatoms

H1 am Stickstoffatom N1 des Käfigs sowie des Wasserstoffatoms H211 am Sauerstoffatom O21 des N,N-Dimethylacetamidoniumions erfolgte in gleicher Weise. Die Wasserstoffatome H41 und H42 am Stickstoffatom N41 des Dimethylammoniumions sind ohne Beschränkung isotrop verfeinert worden. Die endgültige Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren aller Nicht-Wasserstoff-Atome (H41 und H42 isotrop) konvergierte mit  $R1 = 0,0463$  und  $wR2 = 0,1106$ . Die Parameter der Kristallstrukturbestimmung finden sich in Tab. 7.3-2. Ausgewählte interatomare Abstände sind in Tab. 7.3-3 für das Anion  $[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2]^{4-}$  und in Tab. 7.3-4 für die Kationen  $\text{DMAAH}^+$  und  $\text{DMAH}^+$  sowie das Lösungsmittel DMAA zu finden. Die verfeinerten Atomparameter stehen im Anhang Kap. 12.5 in Tab. 12.5-1, die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter in Tab. 12.5-2. In Abb. 7.3-2 ist das berechnete Pulverdiffraktogramm dem gemessenen gegenübergestellt und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

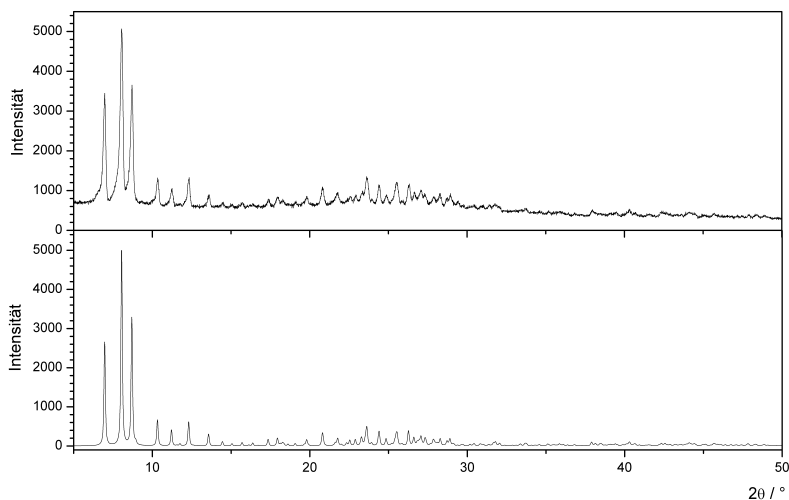


Abb. 7.3-2: Ausschnitt des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$ . Das gemessene Pulverdiagramm (oben) ist dem aus den Daten der Strukturverfeinerung simulierten Diagramm (unten) gegenübergestellt.

Tab. 7.3-2: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA.

Formel	(DMAAH) <sub>2</sub> (DMAH) <sub>2</sub> [P <sub>12</sub> S <sub>12</sub> N <sub>12</sub> (NH) <sub>2</sub> ] · 4 DMAA
Molmasse / g · mol <sup>-1</sup>	1571,45
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)
Vierkreisdiffraktometer	P4, Fa. Siemens, Karlsruhe
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator), λ = 71,073 pm
Gitterkonstanten / pm, °	a = 1421,8(1) b = 1556,5(2) c = 1645,8(1) β = 112,207(6)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	3372,0(4)
Formeleinheiten / Zelle	2
Röntgenogr. Dichte / g · cm <sup>-3</sup>	1,548
F(000)	1632
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	0,729
Meßtemperatur / K	173
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,40 · 0,36 · 0,30
Kristallfarbe	farblos
Meßbereich	1,62° ≤ θ ≤ 27,50°
h, k, l	-18 ≤ h ≤ 18; -20 ≤ k ≤ 20; -21 ≤ l ≤ 21; 2 Oktanten
Scan-Modus	ω-Scan
Anzahl gemessener Reflexe	29120
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	7756 (R <sub>int</sub> = 0,0344)
Anzahl beobachteter Reflexe	6388 (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ≥ 2 σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ))
Verfeinerte Parameter	372
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption
Absorptionskorrektur	empirisch, Ψ-Scan
min. / max. Transmission	0,7824 / 0,8380
min. / max. Restelektronendichte / e · Å <sup>-3</sup>	-0,512 / 0,656
GOF	1,074
R-Werte	R1 = 0,0463 für 6388 Reflexe F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> ); wR2 = 0,1106 für alle Reflexe
Wichtung	w <sup>-1</sup> = σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0342 P) <sup>2</sup> + 9,7377 P mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 F <sub>c</sub> <sup>2</sup> ) / 3

Tab. 7.3-3: Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) des Käfiganions [P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> in (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 4 DMAA (Standardabweichung in Klammern).

P1–S1	191,8(1)	P2–S2	191,9(1)	P3–S3	191,6(1)
P1–N2 <sup>[3]</sup>	172,2(3)	P2–N7 <sup>[3]</sup>	172,7(3)	P3–N6 <sup>[3]</sup>	170,0(2)
P1–N4 <sup>[3]</sup>	171,4(2)	P2–N4 <sup>[3]</sup>	172,2(2)	P3–N4 <sup>[3]</sup>	168,8(2)
P1–N3 <sup>[2]</sup>	160,5(2)	P2–N5 <sup>[2]</sup>	160,4(3)	P3–N1(H)	166,4(3)
P4–S4	192,5(1)	P5–S5	192,0(1)	P6–S6	192,5(1)
P4–N2 <sup>[3]</sup>	172,5(3)	P5–N7 <sup>[3]</sup>	169,5(2)	P6–N7 <sup>[3]</sup>	172,7(3)
P4–N6 <sup>[3]</sup>	172,0(2)	P5–N2 <sup>[3]</sup>	169,3(2)	P6–N6 <sup>[3]</sup>	171,7(3)
P4–N5 <sup>[2]</sup>	160,0(3)	P5–N1(H)	165,7(3)	P6–N3 <sup>[2]</sup>	160,4(2)
N1–H1	91,27				
N4 <sup>[3]</sup> –P1–N2 <sup>[3]</sup>	101,1(2)	N4 <sup>[3]</sup> –P2–N7 <sup>[3]</sup>	101,0(2)	N1(H)–P3–N6 <sup>[3]</sup>	101,9(2)
N3 <sup>[2]</sup> –P1–N4 <sup>[3]</sup>	105,6(2)	N5 <sup>[2]</sup> –P2–N7 <sup>[3]</sup>	104,1(2)	N1(H)–P3–N4 <sup>[3]</sup>	102,2(2)
N3 <sup>[2]</sup> –P1–N2 <sup>[3]</sup>	104,6(2)	N5 <sup>[2]</sup> –P2–N4 <sup>[3]</sup>	104,2(2)	N4 <sup>[3]</sup> –P3–N6 <sup>[3]</sup>	103,0(2)
N4 <sup>[3]</sup> –P1–S1	113,7(1)	N4 <sup>[3]</sup> –P2–S2	113,6(1)	N1(H)–P3–S3	114,2(1)
N2 <sup>[3]</sup> –P1–S1	115,0(1)	N7 <sup>[3]</sup> –P2–S2	114,9(1)	N4 <sup>[3]</sup> –P3–S3	116,2(1)
N3 <sup>[2]</sup> –P1–S1	115,3(1)	N5 <sup>[2]</sup> –P2–S2	117,1(1)	N6 <sup>[3]</sup> –P3–S3	117,3(1)
N6 <sup>[3]</sup> –P4–N2 <sup>[3]</sup>	101,7(2)	N1(H)–P5–N2 <sup>[3]</sup>	101,8(2)	N6 <sup>[3]</sup> –P6–N7 <sup>[3]</sup>	102,1(2)
N5 <sup>[2]</sup> –P4–N2 <sup>[3]</sup>	104,9(2)	N1(H)–P5–N7 <sup>[3]</sup>	102,7(2)	N3 <sup>[2]</sup> –P6–N6 <sup>[3]</sup>	104,4(2)
N5 <sup>[2]</sup> –P4–N6 <sup>[3]</sup>	105,1(2)	N2 <sup>[3]</sup> –P5–N7 <sup>[3]</sup>	104,3(2)	N3 <sup>[2]</sup> –P6–N7 <sup>[3]</sup>	104,6(2)
N2 <sup>[3]</sup> –P4–S4	114,3(1)	N1(H)–P5–S5	114,4(1)	N6 <sup>[3]</sup> –P6–S6	113,1(1)
N6 <sup>[3]</sup> –P4–S4	114,6(1)	N2 <sup>[3]</sup> –P5–S5	115,5(1)	N7 <sup>[3]</sup> –P6–S6	114,1(1)
N5 <sup>[2]</sup> –P4–S4	114,7(1)	N7 <sup>[3]</sup> –P5–S5	116,4(1)	N3 <sup>[2]</sup> –P6–S6	117,0(1)
P5–N1(H)–P3	125,0(2)	P5–N2 <sup>[3]</sup> –P4	116,9(2)	P3–N4 <sup>[3]</sup> –P2	117,9(2)
P5–N1(H)–H1	117,6	P1–N2 <sup>[3]</sup> –P4	119,5(2)	P1–N4 <sup>[3]</sup> –P2	119,3(2)
P3–N1(H)–H1	115,2	P5–N2 <sup>[3]</sup> –P1	122,6(2)	P3–N4 <sup>[3]</sup> –P1	122,3(2)
P3–N6 <sup>[3]</sup> –P4	117,2(2)	P5–N7 <sup>[3]</sup> –P2	117,6(2)	P6–N3 <sup>[2]</sup> –P1	123,7(2)
P6–N6 <sup>[3]</sup> –P4	119,9(2)	P6–N7 <sup>[3]</sup> –P2	120,0(2)	P4–N5 <sup>[2]</sup> –P2	124,2(2)
P3–N6 <sup>[3]</sup> –P6	122,0(2)	P5–N7 <sup>[3]</sup> –P6	121,3(2)		

Tab. 7.3-4: Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) der Kationen DMAAH<sup>+</sup> und DMAH<sup>+</sup> sowie von DMAA in (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA (Standardabweichung in Klammern).

O11–C11	124,6(5)	O21–C21	128,7(5)	O31–C31	125,8(5)
		O21–H221	103,4		
N11–C11	132,4(5)	N21–C21	129,3(5)	N31–C31	132,4(6)
N11–C13	145,7(5)	N21–C23	147,1(5)	N31–C33	145,2(7)
N11–C14	145,9(5)	N21–C24	146,6(5)	N31–C34	145,6(6)
C11–C12	151,2(6)	C21–C22	148,7(5)	C31–C32	147,5(6)
C11–N11–C13	119,3(3)	C21–N21–C24	121,6(3)	C31–N31–C34	121,3(4)
C11–N11–C14	124,3(4)	C21–N21–C23	121,8(3)	C31–N31–C33	123,8(4)
C13–N11–C14	116,4(4)	C24–N21–C23	116,6(3)	C34–N31–C33	114,9(4)
		C21–O21–H211	117,7		
O11–C11–N11	121,6(4)	O21–C21–N21	118,8(4)	O31–C31–N31	118,2(4)
O11–C11–C12	120,4(4)	O21–C21–C22	119,8(4)	O31–C31–C32	120,8(4)
N11–C11–C12	118,0(4)	N21–C21–C22	121,4(4)	N31–C31–C32	121,0(4)
N41–C42	145,7(6)	N41–H41	107(8)		
N41–C41	147,2(7)	N41–H42	86(7)		
C42–N41–C41	114,1(5)	C42–N41–H42	109(5)	C41–N41–H42	112(5)
C42–N41–H41	107(4)	C41–N41–H41	102(4)	H41–N41–H42	113(6)

## 7.4 Strukturbeschreibung

### 7.4.1 Struktur im Festkörper

In  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$  findet sich der Käfig in bekannter Form mit einem Inversionszentrum im Schwerpunkt wieder. Überraschenderweise sind hier nur zwei der sechs  $\text{N}^{[2]}$  protoniert und die restlichen vier  $\text{N}^{[2]}$  tragen formal jeweils eine negative Ladung (Abb. 7.4-6). Diese Tatsache kommt in unterschiedlichen P–N-Bindungslängen zum Ausdruck (Abb. 7.4-1). Die P– $\text{N}^{[2]}$ -Bindung ist mit etwa 160 pm signifikant kürzer als die P–NH-Bindung mit ca. 166 pm. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erwartungen aus den bisher untersuchten wasserhaltigen Verbindungen (vgl. Kap. 3.2, 4 und 5). Für die P– $\text{N}^{[2]}$ -Bindung konnte ein Bereich von 159 bis 161 pm, für die P–NH-Bindung ein Bereich von 163 bis 166 pm ermittelt werden. In der hier vorliegenden Verbindung tritt erstmals eine Differenzierung der P– $\text{N}^{[3]}$ -Bindungslängen auf. Ist an das betreffende Phosphoratom neben zwei  $\text{N}^{[3]}$  noch ein deprotoniertes Stickstoffatom  $\text{N}^{[2]}$  gebunden, so beträgt die Bindungslänge zwischen 171 und 173 pm. Für einen  $\text{P}(\text{S})\text{N}^{[3]}_2\text{N}(\text{H})$ -Tetraeder wurden dagegen Bindungslängen P– $\text{N}^{[3]}$  von 169 bis 170 pm bestimmt. Ebenso zeigen die Bindungswinkel an den Phosphoratomten ein ähnliches Verhalten. Der Winkel zwischen zwei deprotonierten Stickstoffatomen ist geringfügig größer ( $104 - 106^\circ$ ) als bei Beteiligung eines  $\text{N}(\text{H})$  ( $102^\circ$ ). Dieser kleinere Wert findet sich auch bei den von drei Phosphoratomten umgebenen Stickstoffatomen  $\text{N}^{[3]}$  ( $101 - 103^\circ$ ). Die Stickstoffatome sind alle nahezu planar mit Winkelsummen von etwa  $360^\circ$ , wobei die Winkel für  $\text{N}^{[3]}$  im Bereich von  $117^\circ$  bis  $123^\circ$  liegen. Für die  $\text{N}^{[2]}$  konnten etwas größere Winkel (ca.  $124^\circ$ ) ermittelt werden, während die P–N(H)–P-Winkel ( $2 \cdot 125^\circ$ ) am stärksten vom ideal planaren Zustand ( $120^\circ$ ) abweichen. Die P–S-Bindungslängen (ca. 192 pm) und -winkel ( $113 - 117^\circ$ ) liegen im bekannten Bereich.

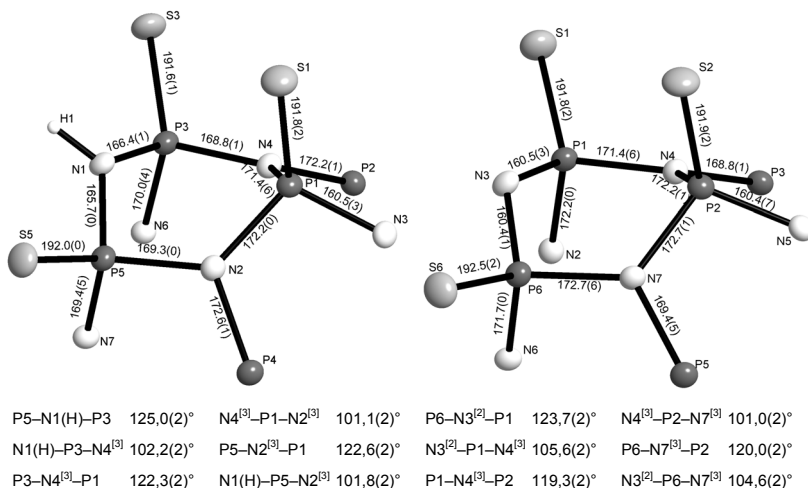


Abb. 7.4-1: Bindungsverhältnisse in (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA; links mit protoniertem Stickstoff, rechts deprotoniert. Die Bindungslängen (in pm) stehen parallel zu den jeweiligen Bindungen (Standardabweichungen in Klammern). Die Schwingungsellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

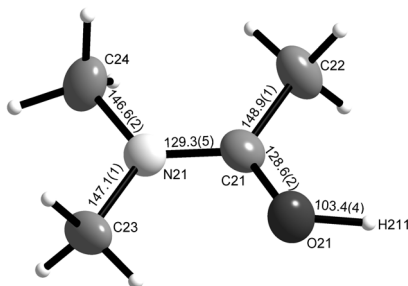
Ein Vergleich der durch das Programm PARST97<sup>[78]</sup> ermittelten Puckering-Parameter<sup>[93]</sup> (Tab. 7.4-1) mit den in der Literatur angegebenen Werten der Parameter  $\phi_2$  (0, 60, 120, 180, 240, 300°) und  $\theta_2$  (90°) für ideale Wannen-Konformationen<sup>[94]</sup> ergibt, daß die Protonierung der Stickstoffatome keinen Einfluß auf die Konformation der Sechsringe hat. Wie die Werte für den Winkel  $\phi_2$  (vgl. Tab. 7.4-1) zeigen, nehmen die Ringe fast ausschließlich die Wannen-Konformation ein und es zeigen sich auch keine Tendenzen abhängig von einer Protonierung des Stickstoffes. Der Winkel  $\theta_2$  (vgl. Tab. 7.4-1) weicht mit ca. 75° bei der Hälfte der Ringe stärker vom Idealwert ab als bei den restlichen Ringen (ca. 85°). Bei ersteren ist ein größerer Anteil der Sofakonformation beigemischt. Auch hier sind keine Auswirkungen der Protonierung festzustellen, da beide Werte auch bei den protonierten Ringen auftreten.



Tab. 7.4-1: Puckering-Parameter  $\phi_2$  und  $\theta_2$  der P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ringe in (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 4 DMAA (Standardabweichung in Klammern).

	$\phi_2 / ^\circ$	$\theta_2 / ^\circ$
N3 <sup>[2]</sup> –P1–N4 <sup>[3]</sup> –P2–N7 <sup>[3]</sup> –P6	119,0(1)	75,4(1)
P6–N6 <sup>[3]</sup> –P4–N2 <sup>[3]</sup> –P1–N3 <sup>[2]</sup>	119,7(2)	85,0(2)
P3–N6 <sup>[3]</sup> –P4–N5 <sup>[2]</sup> –P2–N4 <sup>[3]</sup>	62,0(1)	75,7(2)
P5–N2 <sup>[3]</sup> –P4–N5 <sup>[2]</sup> –P2–N7 <sup>[3]</sup>	0,3(2)	84,4(2)
N1(H)–P5–N7 <sup>[3]</sup> –P6–N6 <sup>[3]</sup> –P3	119,7(1)	74,55(9)
P3–N4 <sup>[3]</sup> –P1–N2 <sup>[3]</sup> –P5–N1(H)	118,9(2)	85,8(2)

Neben zwei Käfiganionen liegen im Kristall noch vier Moleküle N,N-Dimethylacetamid sowie zwei N,N-Dimethylacetamidoniumionen und zwei Dimethylammoniumionen vor. Die N,N-Dimethylacetamid-Moleküle zeigen die bekannte planare Gestalt<sup>[95]</sup>. Die C–O-Bindungslängen (124 bzw. 126 pm) werden dagegen durch die Protonierung des DMAA erwartungsgemäß länger (128 pm) und die C–N-Bindungslängen (132 pm) entsprechend kürzer (130 pm) (Abb. 7.4-2). Das Wasserstoffatom H211 liegt in der N–C–O-Ebene, was aufgrund der Resonanz im N–C–O-Segment auch zu erwarten ist. Die Winkel an den Kohlenstoffatomen C11, C21 und C31 wie auch am Sauerstoff O21 betragen nahezu 120°.

Abb. 7.4-2: Bindungsverhältnisse von DMAAH<sup>+</sup> in (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 4 DMAA.

Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen wurden mit dem Programm PARST97<sup>[78]</sup> ermittelt. Die berechneten Abstände finden sich in Tab. 7.4-2.

Tab. 7.4-2: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm) und Winkel (in °) in (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA (D = Protonendonator, A = Protonenakzeptor; Standardabweichung in Klammern; a) Werte nach Anwendung der Korrektur mit PARST97).

D-H...A	D-H	D...A	H...A	D-H...A	D-H <sup>a)</sup>	H...A <sup>a)</sup>	D-H...A <sup>a)</sup>
N1-H1...O11	91,3(3)	270,1(5)	179,0(3)	175,6(2)	103	167,3	175,3
O21-H211...O31	103,4(3)	243,9(4)	141,6(3)	169,0(3)	93,8	151,0	169,7
N41-H41...N3	107(7)	294,9(4)	188(8)	177(7)	103	191,9	177,3
N41-H41...N5	86(8)	304,3(5)	245(7)	127(6)	103	235,1	123,4

Der Abstand vom Wasserstoffatom H211 zu O31 eines anderen Dimethylacetamid-Moleküls beträgt 141 pm mit einem Winkel von 169° und ist somit zu den starken Wechselwirkungen zu zählen (Abb. 7.4-3).

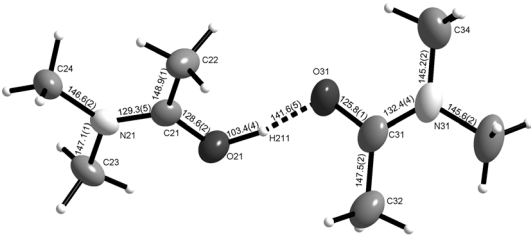


Abb. 7.4-3: Struktur des Dimers aus DMAAH<sup>+</sup> und DMAA.

Weitere Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zu dem dritten kristallographisch unabhängigen Dimethylacetamid-Molekül aus (Abb. 7.4-4). Die Imido-Protonen H1 an N1 bilden im Kristall Wasserstoffbrücken zu zwei Lösungsmittelmolekülen DMAA aus und koordinieren an O11 von Dimethylacetamid im Abstand von 179 pm mit einem Winkel von 176°.

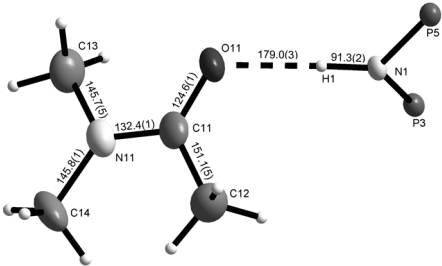


Abb. 7.4-4: Wasserstoffbrückenbindung von DMAA an N1(H) des Käfiganions.

Vom Wasserstoff H41 am Dimethylammonium bildet sich eine H-Brücke (192 pm, 177°) zu N3<sup>[2]</sup> am Käfiganion aus (Abb. 7.4-6). Vom zweiten Wasserstoff H42 des Dimethylammoniums besteht zu N5<sup>[2]</sup> des Käfiganions ein Kontakt (249 pm). Durch die tetraedrische Umgebung an N41 ist dieser Kontakt allerdings etwas verzerrt (125°)

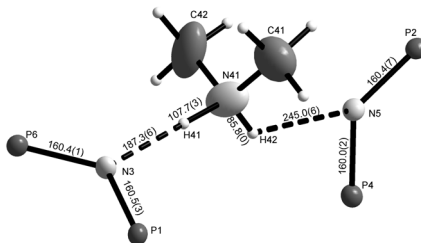


Abb. 7.4-5: Wasserstoffbrückenbindungen von DMAH<sup>+</sup> zu N3 und N5 des Käfiganions.

(Abb. 7.4-5). Die Wechselwirkungen N41...H42 sind sicherlich schwächer als zwischen H41 und N3, was sich nicht nur in dem deutlich von der Linearität abweichenden Winkel N41–H42...N5 und dem größeren Abstand (245 pm) zeigt, sondern auch in der kürzeren Bindung von H42 zu N41 (86 pm für H42 gegenüber 108 pm für H41).

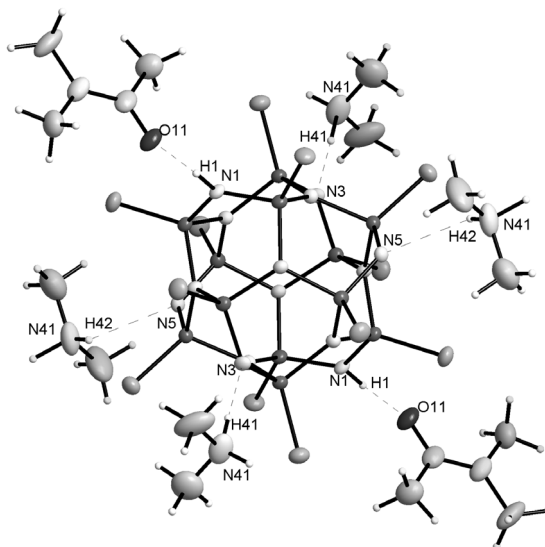


Abb. 7.4-6: Umgebung des Käfigmoleküls in (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 4 DMAA.

Die Anordnung der Käfiganionen in der Elementarzelle wird von den Kontakten der deprotonierten Stickstoffatome N3 und N5 zu den Dimethylammoniumionen geprägt. Die

Schwerpunkte der Käfiganionen befinden sich auf der Wyckoff-Position 2c ( $1/2 \ 0 \ 1/2$ ). Von jedem flächenzentrierten Käfig aus bestehen von N3 und N5 Kontakte über je ein Dimethylammoniumion zu N5 bzw. N3 zweier Käfige auf gegenüberliegenden Kantenmitten (Abb. 7.4-7).

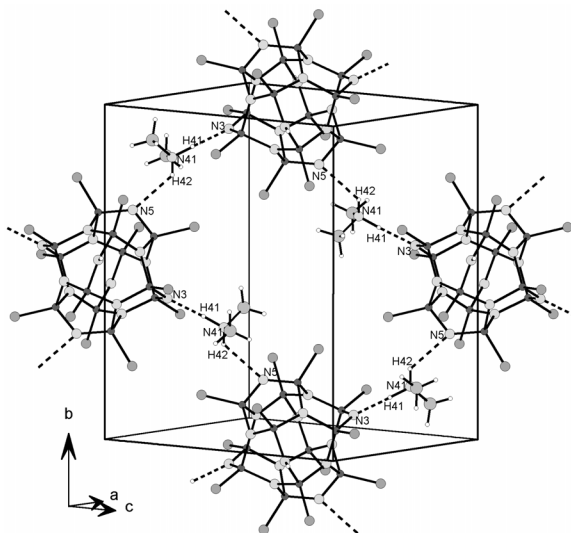


Abb. 7.4-7: Anordnung der Käfige in der Elementarzelle von  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$ .

Die beiden übrigen Käfige auf den Kantenmitten sind an diesen Kontakten nicht beteiligt. Auf diese Weise bilden sich Schichten, die parallel zur b-Achse verlaufen (Abb. 7.4-8). Zwischen diesen Schichten befindet sich das über N1 gebundene Lösungsmittel Dimethylacetamid sowie die Gruppe aus Dimethylacetamid und protoniertem Dimethylacetamidoniumion.

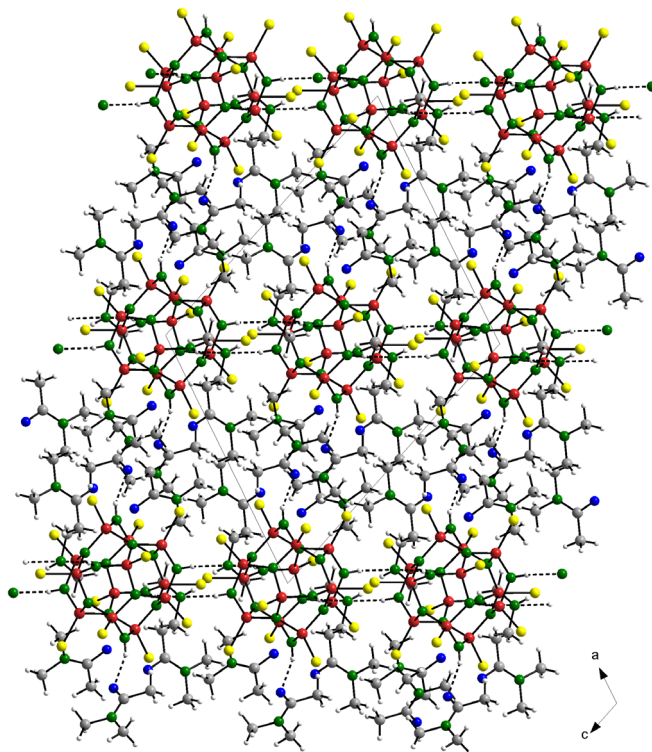
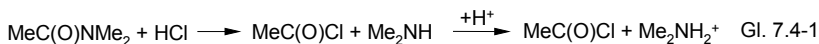


Abb. 7.4-8: Schichten aus Käfigmolekülen und Lösungsmittel in  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$  entlang der ac-Ebene und parallel zur b-Achse.

### 7.4.2 Bildung der Kationen

Sowohl die Bildung von Dimethylacetamidonium- als auch die der Dimethylammoniumionen werden in der Literatur durch eine Reaktion von Dimethylacetamid mit HCl beschrieben<sup>[96, 97]</sup>. Eine vergleichbare Reaktion erfolgt auch hier. Durch die Säure P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> oder durch Reste des durch die Trocknung mit SOCl<sub>2</sub> an der Säure P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> haftenden HCl kann eine saure Amidspaltung induziert werden (Gl. 7.4-1).



Dabei wird zunächst Dimethylacetamid am Sauerstoffatom protoniert. Ein noch vorhandenes Chloridion kann daraufhin nucleophil am Carbonylkohlenstoff angreifen. Nach einer weiteren Protonierung am Amidstickstoff vollzieht sich die Spaltung unter Abgabe eines Protons in Dimethylamin und Acetylchlorid. Dimethylamin wird gleich nach der Abspaltung in saurer Lösung protoniert, so daß ein Entweichen des gasförmigen Dimethylamin verhindert wird. Der pH-Wert der Lösung wird durch P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> so weit erniedrigt, daß weitere Dimethylacetamid-Moleküle protoniert vorliegen, auch wenn die zur Amidspaltung nötigen Cl<sup>-</sup>-Ionen durch die Reaktion bereits verbraucht sind. Dadurch liegen neben DMAH<sup>+</sup>-Ionen auch DMAAH<sup>+</sup>-Ionen als Gegenionen zum vierfach negativen Anion [P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> vor. Mit Abgabe von vier Protonen ist dann die protonierende Kraft erschöpft und der pH-Wert der Lösung soweit angestiegen, daß weitere Dimethylacetamid-Moleküle unprotoniert in das Kristallgitter eingebaut werden.

## 7.5 Spektroskopische Untersuchungen

### 7.5.1 IR- und Raman-Spektroskopie

Im IR-Spektrum (Abb. 7.5-1) sind deutlich die C–H-Schwingungen zwischen  $2926$  und  $2814 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, wobei die erste intensive Bande der Methylgruppe am Carbonylkohlenstoff zugeordnet werden kann. Die drei anderen ( $2870$ ,  $2854$  und  $2814 \text{ cm}^{-1}$ ) gehören zur C–H-Schwingung der Methylgruppe am Stickstoff des Dimethylacetamids bzw. Dimethylacetamidoniumions sowie der Methylgruppen des Dimethylammoniumions. Auffällig ist die breite Bande bei  $2560 \text{ cm}^{-1}$ , die der N–H-Schwingung des  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ -Ions zugeordnet wird<sup>[98]</sup>. Die Verbreiterung geschieht durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Schwach zu erkennen ist auch eine O–H-Schwingung bei  $3410 \text{ cm}^{-1}$ , die die Protonierung am Sauerstoff bestätigt.

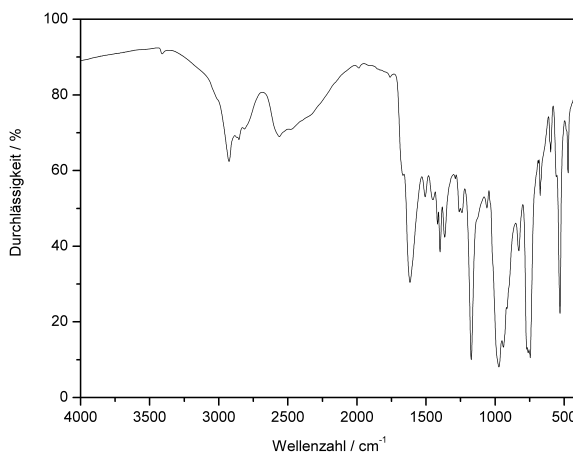


Abb. 7.5-1: IR-Spektrum von  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$ .

Die Bande bei  $1616 \text{ cm}^{-1}$  gehört zu einer C=O-Schwingung von DMAA. Die Banden zwischen  $1506$  und  $1416 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $1364$  und  $1288 \text{ cm}^{-1}$  sind auf die Methylgruppen des Lösungsmittels bzw. der Kationen zurückzuführen. Die Käfig-typischen Banden finden sich für die P–N<sup>[3]</sup>-Schwingungen bei  $973 \text{ cm}^{-1}$  (antisymmetrisch) und bei  $771 \text{ cm}^{-1}$  (symmetrisch). Die P–N<sup>[2]</sup>–P-Schwingungen liegen bei  $1173 \text{ cm}^{-1}$  (antisymmetrisch).

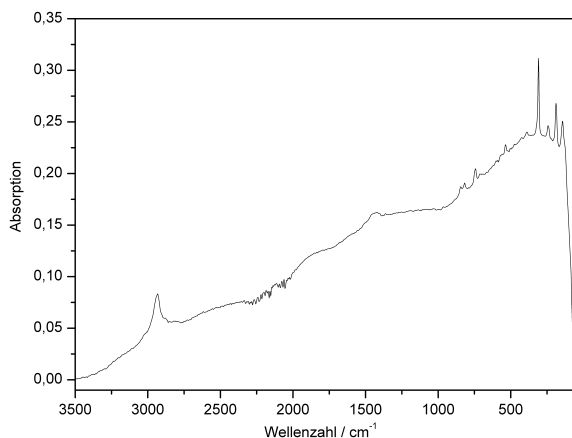


Abb. 7.5-2: Raman-Spektrum von  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$ .

Im Raman-Spektrum (Abb. 7.5-2) lassen sich neben den charakteristischen Schwingungen der CH-Gruppen bei  $2933 \text{ cm}^{-1}$  die Gerüstschwingungen des Käfigs zwischen  $188$  und  $308 \text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $817 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{ P-N-P}$ ) und die symmetrische P-S-Streckschwingung bei  $536 \text{ cm}^{-1}$  erkennen.



Tab. 7.5-1: Die in IR- und Raman-Spektren beobachteten Banden und ihre Zuordnung.

Beobachtete Frequenz / cm <sup>-1</sup>		Zuordnung
IR-Spektrum	Raman-Spektrum	
3410 (w, br)		ν (O-H)
3110 (m, sh)		ν (N-H)
2926, 2854, 2814 (m, br)	2933 (m, br)	ν (C-H)
2562 (m, br)		ν (N-H)
1616 (s)		ν (C=O)
1506 (m)		δ (NH)
1450 (m)		
1416 (m)	1420 (m, br)	
1400 (s)		
1364 (m)		
1259 (m)		
1240 (m)		
1173 (vs)		ν <sub>as</sub> (P-NH)
1060 (m)		
973 (vs)		ν <sub>as</sub> (NP <sub>3</sub> )
940 (vs)		
	844 (m, br)	
828 (m)	817 (m, br)	ν <sub>s</sub> (P-N-P)
745 (vs)		
	742 (m, br)	
674 (m)		
598 (m)		
530 (vs)	536 (m)	ν <sub>s</sub> (P-S)
472 (m)		δ (N-P-N)
	387 (w)	δ (NP <sub>3</sub> )
	308 (s)	} ν <sub>Gerüst</sub>
	242 (m)	
	188 (s)	
	142 (m)	

### 7.5.2 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden 49,0 mg P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> in 4 ml Dimethylacetamid gelöst und mit einigen Tropfen CDCl<sub>3</sub> versetzt. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (67,940781 MHz, 25° C, <sup>1</sup>H-entkoppelt) (Abb. 7.5-3) können vier Signale identifiziert werden. Bei 168,455 ppm findet sich der Carbonyl-Kohlenstoff, bei 20,058 ppm die Methylgruppe am Carbonyl-C des Dimethylacetamids. Die Signale bei 36,320 und 33,204 ppm entsprechen den N-Methylgruppen in Dimethylacetamid<sup>[99]</sup>. Das Dimethylammoniumion kann aufgrund der geringen Intensität gegenüber dem Lösungsmittel Dimethylacetamid hier nicht beobachtet werden. Auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 7.5-4) finden sich nur die Signale der drei verschiedenen Methylgruppen. Mit einer Kopplungskonstante von 168 Hz sind schwach die Kopplungen zu den <sup>13</sup>C-Satelliten zu erkennen.

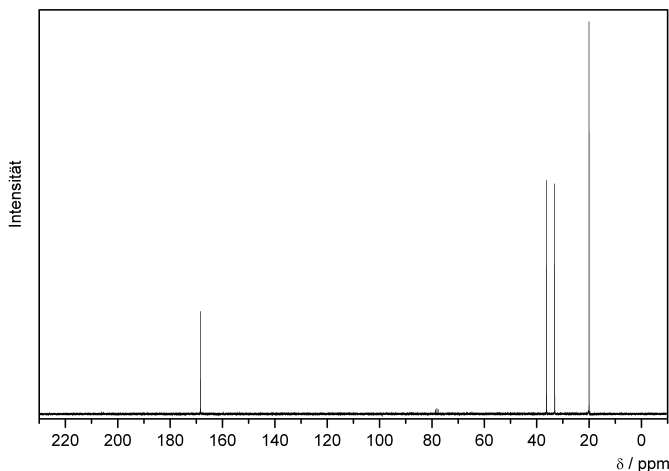


Abb. 7.5-3: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA (67,940781 MHz, Dimethylacetamid / CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).

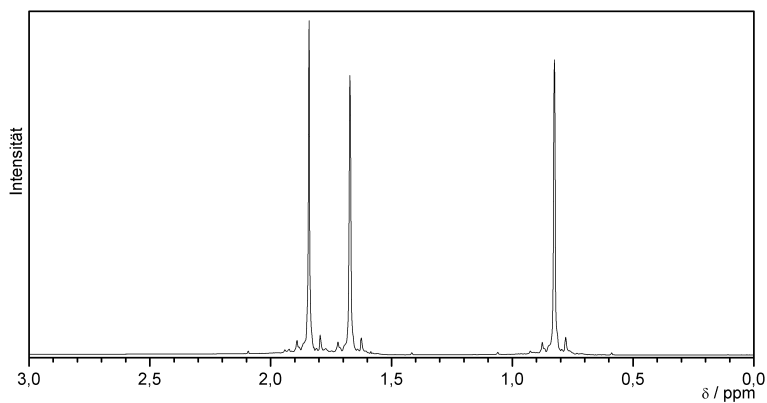


Abb. 7.5-4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$  (270,167725 MHz, Dimethylacetamid /  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abb. 7.5-5) tritt wie erwartet nur ein Singulett bei 22,452 ppm auf.

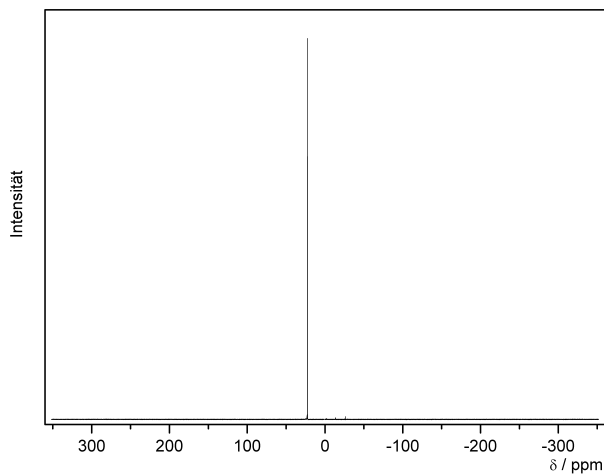


Abb. 7.5-5:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$  (109,365166 MHz, Dimethylacetamid /  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

Im  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 7.5-6) sind Signale in drei verschiedenen Bereichen zu unterscheiden. Der Bereich der Carbonyl-C-Resonanz liegt um 170 ppm, der der Methylgruppen am Stickstoff um 40 ppm und der der Methylgruppen am Carbonyl-C um 20 ppm.

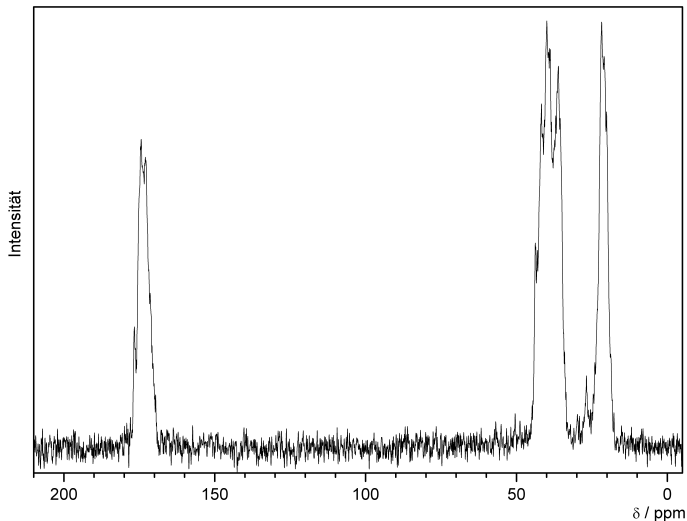


Abb. 7.5-6:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR von  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$ , 125,7778550 MHz, 300 K, 20 kHz Rotationsfrequenz.

Wegen der Breite der Signale erfolgte eine Anpassung und Simulation der Reflexe mit dem Programm WIN-FIT<sup>[100]</sup>. Die Parameter der Anpassung sind in Tab. 7.5-2 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß das Signal bei 170 ppm tatsächlich aus drei einzelnen Signalen für die drei unterschiedlichen Carbonyl-C-Atome besteht (Abb. 7.5-7), was die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Unter der Annahme, daß bei der chemischen Verschiebung die paramagnetischen Anteile überwiegen, läßt sich aufgrund der Tieffeld-Verschiebung durch die Protonierung am Sauerstoff und entsprechende Positivierung am Carbonyl-C das Signal bei 177 ppm dem Carbonyl-C des DMAAH<sup>+</sup>-Ions zuordnen<sup>[98]</sup>. Entsprechend liegt das Signal für das Carbonyl-C des am Dimer beteiligten DMAA-Moleküls bei 175 ppm und das des durch H-Brücken am Käfiganion gebundene DMAA-Moleküls bei 173 ppm. In analoger Weise lassen sich für die Methylgruppen an den Amid-Stickstoffatomen sechs Signale von 36 bis 44 ppm identifizieren. Auch das Signal der Methylgruppen am Carbonyl-C setzt sich aus drei Signalen von 20 bis 22 ppm zusammen. Das einzelne Signal bei 27 ppm läßt sich dem Dimethylammoniumion zuordnen.

Im Vergleich mit den Verschiebungen des Lösungs-NMR zeigt sich, daß die Verschiebungen durchweg bei höheren ppm-Werten liegen, was auf die erhöhte positive Ladung durch die Protonierung zurückzuführen ist.

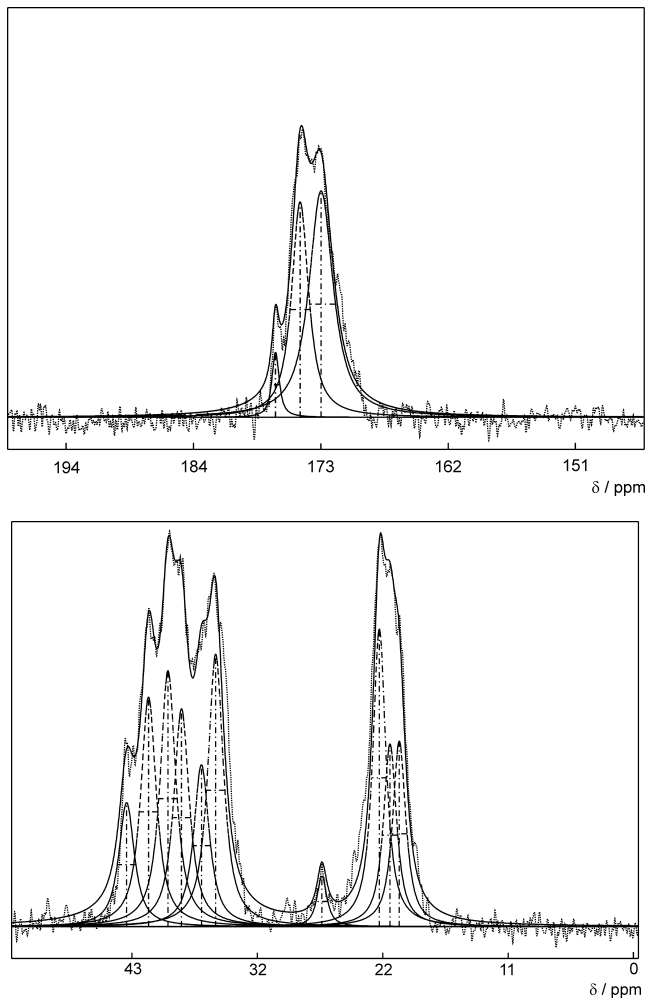


Abb. 7.5-7: Ausschnitte des  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrums für den Bereich der  $\text{C=O}$ - (oben) und  $\text{CH}_3$ -Signale (unten). Die Meßdaten sind punktiert, die unterlegten Signale sind strich-punktiert, die berechneten Signalkurven sind durchgezogen.

Tab. 7.5-2: Parameter der Signalanpassung des <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrums von (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA.

Signal Nr.	Position / ppm	Halbwerts- breite / ppm	Anteil von Gauss- zu Lorentzkurve	Amplitude	Prozentuale Intensität
1	20,18	1,35	0,10	7156,89	6,38
2	20,98	1,35	0,10	7046,27	6,29
3	21,90	1,35	0,10	11471,04	10,24
4	26,84	1,02	0,10	1952,40	1,32
5	36,00	1,59	0,10	10503,12	11,10
6	37,22	1,59	0,10	6244,28	6,60
7	38,94	1,59	0,10	8401,36	8,88
8	40,11	1,59	0,10	9867,06	10,44
9	41,78	1,60	0,10	8850,81	9,40
10	43,67	1,60	0,10	4786,14	5,08
11	172,83	2,45	0,10	8622,59	13,80
12	174,61	1,72	0,10	8207,77	9,25
13	176,70	0,74	0,10	2483,23	1,21

8. Diskussion der Ergebnisse

8.1 [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Verbindungen im Vergleich

8.1.1 Der [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Käfig in der Elementarzelle

Die in dieser Arbeit strukturell untersuchten Verbindungen K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O, P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O, Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 10 H<sub>2</sub>O sowie (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA weisen alle sehr große Gitterkonstanten und somit auch große Zellvolumina auf (Tab. 8.1-1). Der Raumbedarf des [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Käfigs kann in erster Näherung sehr gut durch eine Kugel beschrieben werden, deren Durchmesser sich aus dem größten Abstand diagonaler S-Atome ergibt (Abb. 8.1-1). Diese sind mit 1109 bis 1112 pm in allen untersuchten Verbindungen nahezu gleich groß. Da sich die Käfige nicht enger packen können als es ihr Durchmesser erlaubt, erklären sich die beobachteten Gitterkonstanten nicht unter 1119 pm.

Tab. 8.1-1: Übersicht der Gitterkonstanten der [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Verbindungen und Durchmesser des [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Käfigs.

Verbindung	Kristallsystem	Gitterkonstanten	Durchmesser / pm
1	triklin	1119,11, 1123,61, 1125,80 pm 80,186, 60,391, 60,605°	1111,8
2	monoklin	1421,8, 1556,5, 1645,8 pm 112,207°	1112,3
3	trigonal	1142,37, 6009,6 pm	1108,9
4	kubisch	1797,4 pm	1109,7
5	hexagonal	1153,2, 2035,6 pm	1109,0

1: P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O

2: (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA

3: K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O

4: Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O

5: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 10 H<sub>2</sub>O

Unter der Annahme harter kugelförmiger Ionen ergibt sich aus dem Radius die Raumerfüllung aller  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfige in der Elementarzelle. Die in Tab. 8.1-2 wiedergege-

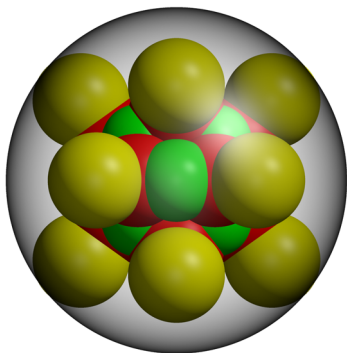


Abb. 8.1-1: Kalottenmodell des  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigs mit einhüllender Kugel.

benen Werte zeigen die Dominanz des Käfigs für die meisten beschriebenen Fälle. In  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  wird allein vom Käfig eine höhere Raumerfüllung als in der gesamten kubisch dichtesten Packung von NaCl (64,2 %) erreicht. Da in der Elementarzelle von  $(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$  im Vergleich zu den anderen Strukturen sehr raumerfüllende Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle vorliegen, muß die Raumbeanspruchung des Käfigs für die gesamte Elementarzelle abnehmen.

Tab. 8.1-2: Raumbedarf des  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigs und Raumerfüllung in der Elementarzelle.

Verbindung	Zellvolumen / $pm^3$	Z	Raumbedarf des Käfigs / $pm^3$	Raumerfüllung des Käfigs in der Zelle
<b>1</b>	$1067,5 \cdot 10^6$	1	$721 \cdot 10^6$	0,675
<b>2</b>	$3372,0 \cdot 10^6$	2	$714 \cdot 10^6$	0,423
<b>3</b>	$6791,9 \cdot 10^6$	6	$720 \cdot 10^6$	0,636
<b>4</b>	$5807,1 \cdot 10^6$	4	$716 \cdot 10^6$	0,493
<b>5</b>	$2344,5 \cdot 10^6$	2	$714 \cdot 10^6$	0,609

1:  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$       2:  $(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$

3:  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$       4:  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$       5:  $(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$

Die Schwerpunkte der beschriebenen Käfig-Verbindungen liegen alle auf speziellen Positionen. Durch eine Betrachtung der Abstände der kristallographisch unterschiedlichen  $N^{[3]}$ -Atome zu dem jeweiligen Schwerpunkt ist es möglich, die Verzerrung der im Idealfall kubischen Anordnung der acht  $N^{[3]}$ -Atome zu beschreiben. Dieser Idealfall wird im Festkörper in  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$  erreicht. Hier existiert ein  $N^{[3]}$ -Atom im Abstand von 230 pm zum Schwerpunkt auf  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  (Wyckoff-Position 4b), das durch zwei Spiegelebenen und eine zweizählige Drehachse vervielfältigt wird. Auch in der Kalium-Verbindung wird durch die Symmetrie nur ein N-Atom zum Aufbau des Würfels benötigt.



Hier tritt ebenfalls ein Abstand zum Schwerpunkt von 230 pm auf. In den anderen untersuchten Verbindungen stehen durch die niedrigere Symmetrie mehr Atompositionen zur Bildung des Würfels und damit auch mehr Freiheitsgrade zur Verfügung. Trotz dieser vielfältigeren Möglichkeiten wird der Würfel nur schwach verzerrt. So liegen die Abstände zwischen  $N^{[3]}$  und dem Schwerpunkt in allen betrachteten Verbindungen zwischen 229 und maximal 232 pm. Das Käfiggerüst in sich nimmt also in der hoch symmetrischen Struktur ein lokales energetisches Minimum ein.

Die Betrachtung der Lage der Schwerpunkte des  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigs in der Elementarzelle läßt teilweise, wie in Kap. 5.4 erwähnt, Analogien zu anderen Strukturtypen erkennen. In  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$  liegen die Schwerpunkte auf allen Oktaederlücken oder, bei Verschiebung der Elementarzelle, auf allen Ecken und Flächenmitten. Hier wird von den  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigen eine kubisch dichteste Packung realisiert.

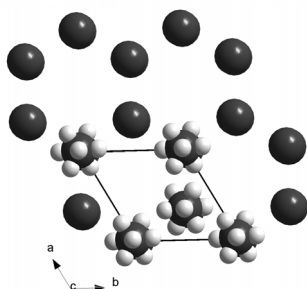


Abb. 8.1-2: Position der Schwerpunkte (dunkel) der Käfiganionen in  $(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$  mit  $N^{[3]}$ -Atomen (hell).

In  $(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$  finden sich die Schwerpunkte in Abb. 8.1-2 dargestellter Anordnung. Sie bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Die Schicht A wird aus den Schwerpunkten auf den Ecken gebildet, Schicht B liegt auf halber Höhe in der Elementarzelle. Die unterschiedliche Orientierung der Käfiganionen wird durch die  $N^{[3]}$ -Atome, die die Ecken eines Würfels bilden, dargestellt.

Bei den folgenden Beschreibungen der Kugelpackungen können immer nur näherungsweise Aussagen über die Packungen gemacht werden, da durch die Moleküle und Ionen in den jeweiligen Elementarzellen die Symmetrie erniedrigt ist und keine kubischen oder hexagonalen Zellen auftreten.

Bei alleiniger Betrachtung der Schwerpunkte in  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  fällt auf, daß die Elementarzelle zu groß gewählt zu sein scheint (Abb. 8.1-3 links). Die Schwerpunkte bilden eine Kugelpackung, die analog der kubisch dichtesten Kugelpackung aufgebaut ist, bei der sich die Schicht A (schwarz) nach der halben Gitterkonstante in c-Richtung wiederholt (Abb. 8.1-3 rechts). Jedoch macht die unterschiedliche Anordnung der

Käfiganionen um den Schwerpunkt, wieder durch die  $N^{[3]}$ -Atome symbolisiert, die größere Elementarzelle nötig. Die Käfige, die sich nach der halben Gitterkonstante entlang  $[001]$  finden, besitzen eine um  $90^\circ$  gedrehte Orientierung (Drehachse parallel zur a-Achse). Dadurch entsteht eine Stapelvariante (ABCA'B'C') der kubisch dichtesten Packung.

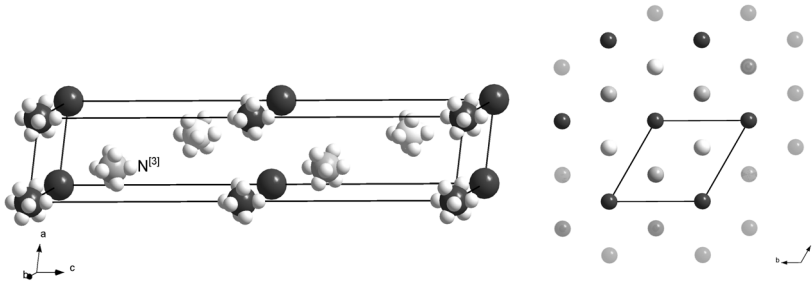


Abb. 8.1-3: Anordnung der Schwerpunkte des Käfiganions in  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$ . Links ist die Elementarzelle mit  $N^{[3]}$  zur Orientierung der Käfiganionen wiedergegeben. Rechts ist die Sicht entlang  $[001]$  mit den drei Schichten A (schwarz), B (dunkelgrau) und C (hellgrau) abgebildet.

Für die niedriger symmetrisch kristallisierenden Verbindungen  $(DMAAH)_2(DMAH)_2 [P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$  (monoklin) und  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  (triklin) treten Kugelpackungen mit geringeren Dichten auf. Die monokline Struktur (Abb. 8.1-4) kann durch Verschieben der Elementarzelle in eine Anordnung analog einer kubisch innenzentrierten Packung überführt werden, wobei die unterschiedlichen Gitterkonstanten nicht berücksichtigt werden.

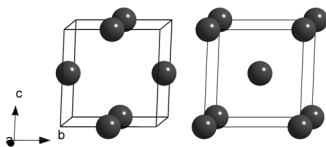


Abb. 8.1-4: Anordnung der Schwerpunkte der Käfiganionen in  $(DMAAH)_2(DMAH)_2 [P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$ .

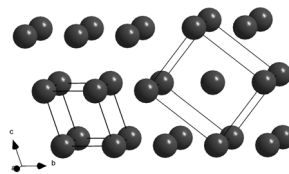


Abb. 8.1-5: Anordnung der Schwerpunkte der Käfigmoleküle in  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  mit vergrößerter Zelle.

Für die trikline Verbindung  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  (Abb. 8.1-5) kann ebenfalls ein derartiger Zusammenhang abgeleitet werden. Es lässt sich eine größere innenzentrierte Zelle aufstellen, die unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Gitterkonstanten einer kubisch innenzentrierten Packung entspricht.

### 8.1.2 Bindungslängen und -winkel des $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigs in den einzelnen Verbindungen

Die Verbindungen  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$ ,  $(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$ ,  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$ ,  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$  sowie  $(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$  enthalten alle als zentrales Strukturelement den  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfig, kristallisieren allerdings in unterschiedlichen Raumgruppen. Strukturelle Beziehungen lassen sich daher vorallem über die Bindungslängen zwischen den einzelnen Atomen und ihren Winkeln zueinander ableiten. Zentrale Struktureinheit des Käfiganions ist der  $PSN_3$ -Tetraeder. Je nach Raumgruppe ist eine unterschiedliche Anzahl kristallographisch unabhängiger Tetraederzentren P nötig, um das Käfiggerüst aufzubauen. Die kleinst mögliche Anzahl von nur einem Tetraeder wird in  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}]$  realisiert. Hier stimmt die Kristallklasse der Verbindung ( $Fm\bar{3}$ ) mit der Punktgruppe des Käfiganions selbst ( $2/m\bar{3}$ ) überein. Es liegt hier also die ideale Anordnung der Atome vor. Der Tetraeder weist aufgrund des größeren S-Atoms aufgeweitete S-P-N-Winkel auf, während die N-P-N-Winkel dementsprechend gestaucht werden. Die kleineren Winkel sind hier immer zwischen zwei  $N^{[3]}$  zu finden, während die größeren zwischen  $N^{[3]}$  und  $N^{[2]}$  liegen. Die Bindungslänge P–S entspricht mit 195,4(2) pm dem Wert, der für eine Doppelbindung erwartet werden kann ( $SP(NH_2)_3$ : 195,4(1) pm<sup>[72]</sup>). Die P–N-Bindungslängen teilen sich in drei Bereiche. Die zweifach verbrückenden Stickstoffatome  $N^{[2]}$  besitzen eine signifikant geringere P–N-Bindungslänge (159,5(3) pm) als die dreifach verbrückenden  $N^{[3]}$  (171,1(1) pm). Aus den drei gleichgroßen und mit 119,6(1)° nahezu ideal vorliegenden Winkeln P– $N^{[3]}$ –P ergibt sich eine fast vollständige Planarität dieses Stickstoffatoms, wie das auch in anderen Nitridophosphaten mit dreifach verbrückenden Stickstoffatomen zu finden ist<sup>[77]</sup>.

Tab. 8.1-3: Vergleich der Bindungswinkel (in °) in  $[P_{12}N_{14}]$ -Verbindungen.

Verbindung	S-P-N	N-P-N	P- $N^{[3]}$ -P	P-N(H)-P	P- $N^{[2]}$ -P
<b>1</b>	115 - 117	102 - 103	119 - 121	126	–
<b>2</b>	113 - 117	101 - 106	117 - 123	125	124
<b>3</b>	112 - 116	102 - 106	119 - 120	–	123
<b>4</b>	114 - 116	102 - 105	120	–	123
<b>5</b>	112 - 117	101 - 106	119 - 120	–	121 - 123

1:  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$

2:  $(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$

3:  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$

4:  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$

5:  $(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$

In den beiden anderen Kristallwasser-haltigen Salzen  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  liegen die Bindungsverhältnisse trotz der erheblich niedrigeren Symmetrie recht ähnlich (vgl. Tab. 8.1-3 und Tab. 8.1-4). Die P–S-Bindungen (193 - 194 pm) liegen für  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]$  und  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}]$  im gleichen Bereich. Wiederum lassen sich die zweifach und dreifach verbrückenden Stickstoffatome gut nach ihrer Bindungslänge zu Phosphor unterscheiden.

Tab. 8.1-4: Vergleich der Bindungslängen (in pm) in  $[\text{P}_{12}\text{N}_{14}]$ -Verbindungen.

Verbindung	P–S	P–N <sup>[2]</sup>	P–N(H)	P–N <sup>[3]</sup>
<b>1</b>	190 - 191	–	163 - 166	170 - 172
<b>2</b>	192 - 193	160 - 161	166	169 - 173
<b>3</b>	194	159 - 161	–	169 - 172
<b>4</b>	195	160	–	171
<b>5</b>	193 - 194	159 - 161	–	169 - 173

**1:**  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$       **2:**  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$

**3:**  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$       **4:**  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$       **5:**  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

Eine Protonierung der bisher negativ geladenen Stickstoffatome N<sup>[2]</sup> verändert die Bindungssituation naturgemäß, was sich auch in veränderten Bindungslängen äußert. Durch das Abziehen von Elektronendichte aus der P–N<sup>[2]</sup>–P-Brücke wird die Bindungsordnung der P–N<sup>[2]</sup>-Bindungen erniedrigt. Dadurch verlängern sich die P–N-Bindungen auf 163 bis 166 pm. Korrelierend dazu verhalten sich die P–S-Bindungslängen. Aufgrund des geringeren Einflusses der Stickstoffatome auf den Phosphor können die S-Atome in stärkere Wechselwirkung mit dem Phosphor treten. Dadurch nimmt die Bindung eine höhere Ordnung an und wird deutlich verkürzt. Die wasserfreie Verbindung  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$  nimmt in dieser Reihe eine Zwischenposition ein. Sie stellt eine „eingefrorene“ Zwischenstufe der Deprotonierung dar. Der Bereich der P–N<sup>[3]</sup>-Bindung liegt hier unverändert zwischen 169 und 173 pm. Bei den N<sup>[2]</sup>- bzw. NH-Stickstoffatomen kann eindeutig anhand der verschiedenen Bindungslängen die kristallographisch festgestellte Protonierung am N1 bestätigt werden. Die deprotonierten Stickstoffatome N<sup>[2]</sup> haben mit 160 - 161 pm Bindungslängen zu Phosphor wie im K-, Li- sowie NH<sub>4</sub>-Salz (160 -161 pm). Wie in der freien Säure weisen die protonierten Stickstoffatome deutlich längere P–N-Bindungen (166 pm) auf. Die Schwefelatome werden alle auf die gleiche Weise von der geänderten Bindungssituation betroffen. Ihre

Bindungslängen liegen exakt zwischen denen der vollständig protonierten Säure und der deprotonierten Salze.

### 8.1.3 Bindungssituation in $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigverbindungen

Zur Stützung der beschriebenen Bindungsverhältnisse in den Käfigverbindungen wurde eine Valenzsummenabschätzung nach *Mohr*<sup>[101]</sup> durchgeführt. Im Gegensatz zur bekannten Methode nach *O'Keeffe*<sup>[102]</sup> wird hierbei kein empirischer Parameter verwendet, sondern die Bindungswalenz berechnet sich ausschließlich aus experimentellen Daten und ist auch auf hetero-atomare Polyeder anwendbar (Gl. 8.1-1).

$$V = \frac{Z_M}{\sum_i^n \frac{(R_{MX}^0 - \lambda_{MX})^3}{(R_{MX_i} - \lambda_{MX})^3} + \sum_i^m \frac{(R_{MY}^0 - \lambda_{MY})^3}{(R_{MY_i} - \lambda_{MY})^3}} \cdot Z \quad \text{Gl. 8.1-1}$$

$Z_M$	Oxidationszahl des Zentralatoms M	$Z$	Zahl der Bindungen von Atom M
$R_{MX}^0$	Referenzbindungslänge MX	$R_{MY}^0$	Referenzbindungslänge MY
$R_{MX_i}$	gemessene Bindungslänge MX	$R_{MY_i}$	gemessene Bindungslänge MY
$\lambda_{MX}$	Summe der Kationenradien von M und X	$\lambda_{MY}$	Summe der Kationenradien von M und Y

Für die P–S-Bindung wurde als Referenzlänge der angegebene Wert von 206 pm, für die P–N-Bindung der durch *Horstmann* an  $\alpha$ - $P_3N_5$  optimierte Wert 170 pm<sup>[103]</sup> verwendet. Die angegebenen Summen der Kovalenzradien betragen für P–S 63 pm und für P–N 45 pm. Für die P-Atome, für die ein Wert um 5 erwartet werden kann, finden sich bei dieser Methode, wie auch nach *Brese* und *O'Keeffe*, deren Methode fast identische Werte liefert, durchweg zu niedrige Werte. Sie liegen aber alle im gleichen Bereich, was auf eine sehr ähnliche Bindungssituation schließen lässt. Bei den N-Atomen kann dagegen eine deutliche Differenzierung der Valenzsummen beobachtet werden.

Tab. 8.1-5: Valenzsummen der synthetisierten Käfigverbindungen nach *Mohri*. Die zweifach koordinierten N-Atome sind fett hervorgehoben.

Verbindung	1	2	3	4	5
Atom					
P1	4,41	4,39	4,39	4,41	4,39
P2	4,42	4,44	4,34		4,44
P3	4,43	4,45			4,41
P4	4,40	4,42			4,43
P5	4,45	4,44			
P6	4,44	4,43			
N1	3,05	2,72	3,12	3,08	3,07
N2	2,57	3,10	<b>2,32</b>	<b>2,31</b>	3,09
N3	3,06	<b>2,36</b>	3,06		3,07
N4	2,70	3,06			3,08
N5	2,54	<b>2,35</b>			<b>2,33</b>
N6	3,07	3,09			<b>2,40</b>
N7	3,06	3,12			

- 1:  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_6(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$     2:  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$   
 3:  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$     4:  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$     5:  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

Wie erwartet kann für die dreifach durch Phosphor koordinierten N-Atome durchweg eine Valenzsumme von leicht über 3 ermittelt werden. Die anderen nur durch zwei P koordinierten N-Atome spalten sich in zwei Bereiche auf. Die durch H-Atome abgesättigten N-Atome zeigen ein leichtes Koordinationsdefizit (Valenzsummen von 2,5 bis 2,7), das sich bei den  $\text{N}^{[2]}$  deutlich verstärkt und in Valenzsummen zwischen 2,3 und 2,4 zum Ausdruck kommt. Es lassen sich also eindeutig die N-Atome bestimmen, die koordinativ ungesättigt sind und formal eine negative Ladung tragen. Somit können die Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmung für die Protonierung der N-Atome, insbesondere der partiell protonierten Verbindung  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{ DMAA}$  bestätigt werden.

### 8.1.4 Wasserstoffbrückenbindungen in $[P_{12}N_{14}]$ -Verbindungen

In allen untersuchten  $[P_{12}N_{14}]$ -Verbindungen tritt ein großer Gehalt an Lösungsmittelmolekülen auf, die in das Kristallgitter eingebaut werden. Von den Wassermolekülen in  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  und den DMAA-Molekülen in  $(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$  konnten die Positionen aller H-Atome in der Strukturlösung bestimmt werden. Anhand dieser Daten wurden mit dem Programm PARST97<sup>[78]</sup> die Wasserstoffbrückenbindungen analysiert und entsprechende Abstände ermittelt (Tab. 8.1-6). In den Fällen, in denen keine Wasserstoffpositionen bestimmt werden konnten, wurden die Abstände zwischen Donor- und Akzeptoratom berechnet. Auch hier kann aufgrund ähnlicher Abstandsverhältnisse auf eine starke Beteiligung der Lösungsmittelmoleküle am Aufbau der Kristallstruktur geschlossen werden.

Tab. 8.1-6: Abstände (in pm) zwischen Donor- und Akzeptoratomen der Wasserstoffbrückenbindungen in den  $[P_{12}N_{14}]$ -Verbindungen mit PARST97 berechnet. Die Zuordnung der beobachteten H-Brücken ausschließlich zu NH–O-Kontakten beruht auf geometrischen Überlegungen unter der Annahme ideal tetraedrischer Ammoniumstickstoff-Atome sowie linearer H-Brücken. Durch Wasserstoffatome abgesicherte Wasserstoffbrückenbindungen sind fett hervorgehoben.

Verbindung	N...HO	NH...O	N...HN	O...HO
<b>1</b>		<b>274, 275, 278</b>		<b>233 - 267</b>
<b>2</b>		<b>270</b>	<b>295, 304</b>	<b>244</b>
<b>3</b>	299			183 - 290
<b>4</b>	308			264, 291
<b>5</b>		<b>264, 278, 290, 298</b>	<b>275, 290, 299</b>	289, 298

1:  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$

2:  $(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$

3:  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$

4:  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$

5:  $(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$

Da bei allen untersuchten Verbindungen ein unterschiedliches Kristallsystem bei ähnlicher Topologie des Käfigs auftritt, müssen zusätzliche Einflüsse bei der Bildung der Kristallstrukturen eine Rolle spielen. Der Gehalt an Lösungsmittel, das in die Kristallstrukturen eingebaut wird, variiert in allen betrachteten Fällen stark. Für das Kalium-Salz konnten pro Formeleinheit 8 Moleküle Wasser bestimmt werden, während es für das Lithium-Salz 26 Moleküle pro Formeleinheit waren. In  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  wird der Strukturaufbau vom Käfiganion und den von dort ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Das Kaliumion befindet sich ohne spezielle Koordination in den

gebildeten Hohlräumen. Bei allen anderen Salzen sind die Kationen aktiv am Aufbau der Struktur beteiligt. Im Ammonium-Salz bindet das Kation über H-Brücken direkt an den Käfig und bildet seinerseits weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu Lösungsmittelmolekülen aus. Die umgekehrte Situation stellt sich im Lithium-Salz dar. Hier wird das Käfiganion an den deprotonierten Stickstoffatomen von Kristallwasser umgeben, was seinerseits Bindungen zu anderen Wassermolekülen eingeht. Diese wiederum koordinieren die Lithium-Kationen. Auch in der neutralen Verbindung  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  sind die beteiligten Moleküle über H-Brücken verbunden. In der wasserfreien Verbindung  $(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$  werden die Imido-Protonen von Lösungsmittelmolekülen DMAA koordiniert. Die vier deprotonierten Stickstoffatome sind von den Kationen  $DMAH^+$  umgeben. Nur das Paar aus DMAA und  $DMAAH^+$  wird nicht über Wasserstoffbrücken an die anderen Lösungsmittel gebunden.

Auffällig ist dabei, daß im Fall der molekularen Verbindung  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  die Abstände deutlich kürzer sind als beim Vorliegen zusätzlicher ionischer Kräfte. Das Auftreten dieser H-Brücken ist für die Bildung der Kristallstruktur essentiell, wie die wasserfreie Säure  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$  zeigt. Hier treten nur noch Nahordnungen auf, da sich die Käfige aufgrund der großen S-Atome nicht genug annähern können und so die Bildung von H-Brücken unterbleibt. Es kann allerdings keine Tendenz festgestellt werden, daß die Lösungsmittelmoleküle Einfluß auf die Bildung einer bestimmten Kristallstruktur haben. Größere Bedeutung scheint der Größe des Gegenions zuzukommen. Lithium besitzt mit einem kristallchemischen Radius von 79 pm den kleinsten Raumbedarf<sup>[88]</sup>. Dadurch kann in  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$  der höchste Gehalt an Kristallwasser festgestellt werden. Bei den nahezu gleich großen Ionen  $K^+$  und  $NH_4^+$  (152 bzw. 155 pm) tritt auch ein annähernd gleicher Gehalt an Wasser in der Kristallstruktur auf.

In allen beschriebenen Verbindungen kann eine Separation der Käfige von den Lösungsmittelmolekülen beobachtet werden. Bis auf die wasserfreie Verbindung  $(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$  bilden alle Strukturen Kanäle zwischen den  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigen. In  $(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$  sind diese Kanäle aber nicht leer, da in diese die S-Atome des Käfiganions ragen und so den Platz erheblich verringern (vgl. Kap.6.3). In  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  sowie  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  entstehen leere Kanäle entlang [001] mit einem Durchmesser von etwa 310 bzw. 470 pm (vgl. Kap. 3.2.6. bzw. 4.4). Auch in  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$  ist prinzipiell eine Mobilität innerhalb der Struktur vorstellbar. Zwischen den Käfiganionen und den Pentagondodekaedern bilden sich große Hohlräume, die im vorliegenden Fall durch Li-O-Polyeder gefüllt sind.



## 8.2 Topologie des $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigs

Das im Rahmen dieser Arbeit intensiv untersuchte Käfiggerüst  $[P_{12}N_{14}]$  setzt sich ausschließlich aus  $P_3N_3$ -Sechsringen zusammen. Dieser Käfigtyp konnte bisher nur in zwei Verbindungen im System Ga/O sowie im vorliegenden System P/N nachgewiesen werden. Bei den Gallium-Verbindungen handelt es sich um eine zweifach deprotonierte und somit neutrale Verbindung  $Ga_{12}{}^iBu_{12}O_{10}(OH)_4$  <sup>[104]</sup> sowie die vollständig protonierte kationische Verbindung  $[Ga_{12}Me_{12}O_8(OH)_6]^{2+}$  <sup>[105]</sup>. Die in diesem Käfigtyp auftretenden Sechsringen liegen ausschließlich in Wannenform vor. Darin unterscheidet sich der Käfig elementar von sonst bekannten Sechsringstrukturen wie die der Trimetaphosphimate<sup>[106]</sup> oder des Adamantan-artigen  $P_4N_{10}{}^{10-}$  im Bereich der Phosphornitride, die alle in der Sesselkonformation vorliegen und Ausschnitte aus der Diamantstruktur darstellen. In gesättigten Sechsringen wie in Cyclohexan ist die Sesselkonformation energetisch am günstigsten, in cyclischen Phosphazenen wie  $(PNCI_2)_3$  ist nach Rechnungen<sup>[107]</sup> die planare Konformation bevorzugt. Im vorliegenden Fall wird vermutlich die Wannenkonformation der  $P_3N_3$ -Ringe durch schwache transannulare  $SP \cdots NH$ -Kontakte stabilisiert, denn diese sind mit 294 pm signifikant kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von P und N (350 pm)<sup>[108]</sup>. Diese Wannenkonformation verhindert eine weitergehende Kondensation der Ringe zu einem unendlichen Netzwerk. So endet das dreidimensionale „Wachstum“ sowohl bei den Silascaphanen<sup>[109, 110]</sup> als auch in  $Pr_{63}Si_{40}Al_{12}O_{20}N_{115}$  aus dem Bereich der SiAlON-Verbindungen<sup>[111]</sup> bei einem abgeschlossenen Käfig. Für weitergehende Bindungen zur Bildung eines Netzwerkes eckenverknüpfter Tetraeder ist immer ein überwiegender Anteil der Sesselkonformation nötig, wie sich beispielsweise an der Wurtzit-Struktur zeigt.

### 8.3 Einordnung zu anderen Nitridophosphaten

Strukturelle Beziehungen zu anderen Nitridophosphaten lassen sich über die Existenz der  $\text{PN}_4$  bzw.  $\text{PSN}_3$ -Tetraeder hinaus kaum finden. Lediglich über die P–N-Bindungslängen kann eine gewisse Unterteilung erfolgen. In Abb. 8.3-1 sind einige molekulare Nitridophosphate mit P–N–P-Brücken nach ihrem molaren P:N-Verhältnis geordnet aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, daß zwischen dem P:N-Verhältnis und der Länge der P–N<sup>[2]</sup>-Bindung kein Zusammenhang besteht. Bei der P–N(H)-Bindung scheint eine Abnahme der Bindungslänge mit steigendem P:N-Verhältnis einherzugehen. Dieses Verhalten läßt sich auch bei den kondensierten Oxo-<sup>[112]</sup> und Nitridosilicaten<sup>[113]</sup> sowie den Nitridophosphaten<sup>[103]</sup> beobachten. Ferner neigen generell höher koordinierte Stickstoffatome zu größeren Bindungslängen zu Phosphor. Eine ausschließliche Zuordnung aufgrund der Länge kann aber nicht erfolgen.

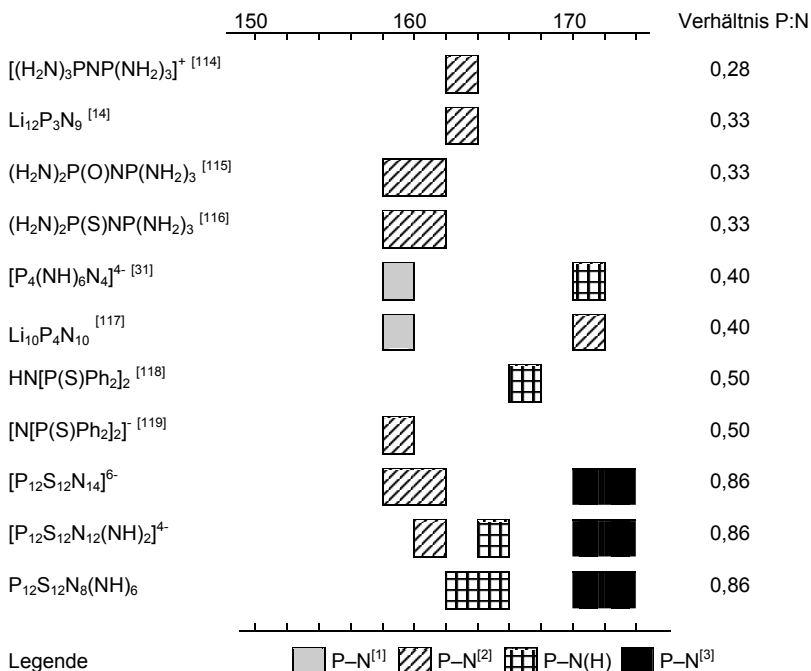


Abb. 8.3-1: Bereiche der P–N-Bindungslängen in molekularen Nitridophosphaten. Die Verbindungen sind nach ihrem P:N-Verhältnis geordnet.

## 9. Ausblick

Die Synthese der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen mit  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigstruktur, insbesondere der molekular aufgebauten Säure  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$ , eröffnet eine neue Substanzklasse mit großem Synthesepotential. Ausgehend von der Säure sollten sich über Säure-Base-Reaktionen weitere Salze mit  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfiggerüst darstellen lassen. Dabei scheinen mehrere Faktoren von Interesse. Wie erwähnt, variiert der Gehalt an Kristallwasser mit der Größe des Kations in der Struktur. Bei der Verwendung der schwereren Alkalimetallionen wie  $Rb^+$  oder  $Cs^+$  sollte die Anzahl der zur Koordination zur Verfügung stehenden Wassermoleküle abnehmen. Interessant wäre auch eine analoge Verbindung des  $Ti^+$ -Ions, das mit seiner Größe etwa im Bereich von  $Rb^+$  liegt. Umgekehrt müsste mehr Wasser in Verbindungen zu finden sein, wenn höher geladene Gegenionen der Erdalkalimetalle oder der III. Hauptgruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Durch ihre höhere Ladung bei kleinerem Radius bietet sich eine größere Möglichkeit, Wasser einzulagern. Auch der Einsatz strukturell interessanter komplexer Gegenionen wie beispielsweise Guanidinium- oder Tetraaminphosphoniumionen, die zur Bildung von H-Brücken geeignet sind, ist vorstellbar.

Von besonderem Interesse scheinen in diesem Zusammenhang Gegenionen zu sein, die zur Selbstorganisation neigen. Die zur Synthese von Zeolithen verwendeten Tetraalkylammonium-Ionen sollten durch Wasserstoffbrücken gut an das Käfiggerüst koordinieren und so eine weitere Strukturierung hin zu Zeolith-analogen mikroporösen Nitridophosphaten fördern. Ebenso ist eine direkte Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen im Umfeld geeigneter Tensidphasen zu mesoporösen Materialien denkbar.

Neben diesen Umsetzungen in wässrigem Medium erschließen sich durch die Entwicklung einer in nicht-wässrigem Lösungsmittel löslichen Verbindung völlig neue Möglichkeiten der Umsetzung des  $[P_{12}N_{14}]$ -Käfigs. Hier sollte es jetzt möglich sein, Säure-Base-Reaktionen mit Metall- und Nichtmetallverbindungen durchzuführen, die der Hydrolyse unterliegen. So müsste die Umsetzung mit Silylchloriden eine hervorragende Möglichkeit zur Bildung von N-Si-N-Brücken zwischen den Käfigen sein. Wie von *Bettenhausen* und *Rannabauer* in unserer Arbeitsgruppe gezeigt werden konnte<sup>[120, 121]</sup>, bilden sich durch Si-N-Brücken interessante Precursor-Strukturen aus. Je nach Länge der verwendeten Silazan-Spacer lassen sich eventuell die Kanäle zwischen den Käfigen in einem breiten Bereich variieren.

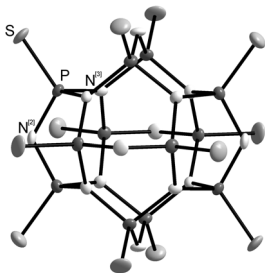
Sowohl durch die Synthese der getrockneten Verbindung  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$  als auch der kristallwasserfreien Verbindung  $(DMAAH)_2(DMAH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 DMAA$  sollten nun auch Reaktionen bei höheren Temperaturen im Festkörper ohne Zersetzung des Käfigs ablaufen. Erste orientierende Untersuchungen haben gezeigt, daß bei einer Umsetzung mit  $PdCl_2$  hochkondensierte mikrokristalline Produkte unter  $HCl$ -Entwicklung entstehen. Hier eröffnen sich durch den Einsatz verschiedenster Übergangsmetallverbindungen ganz neue Möglichkeiten zur Synthese ternärer Nitridophosphate. Zusätzlich kann durch äußere Druckeinwirkung die Zersetzung der P/N-Edukte bei höherer Temperatur verhindert werden, wie das kürzlich in unserer Arbeitsgruppe gelungen ist<sup>[27]</sup>.

Die Entwicklung der wasserfreien  $[P_{12}N_{14}]$ -Verbindung erscheint im Hinblick auf ihre Kanalstruktur von großem Interesse. Durch weitere Reaktionen sollte es möglich sein, Metallionen, wie z. B.  $Li^+$ , in die Struktur zu integrieren. Diese Verbindungen sind vor allem für ionenleitende Anwendungen, bei denen oxidations- und temperaturstabile Materialien gefragt sind, von großer Bedeutung.

Neben den  $N^{[2]}$ -Atomen bietet der Käfig mit seinen S-Atomen Ausgangspunkte für weitere Reaktionen. Wie DTA-Untersuchungen gezeigt haben, werden bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit von Kristallwasser die S-Atome abgespalten. Durch den Ausschluß von Wasser aus dem System sollte es jetzt auch möglich sein, Kondensationsreaktionen an den S-Atomen durchzuführen. Hierbei müßten alle Metallkationen geeignet sein, die Koordinationen zu Schwefel ausbilden. Daneben sind auch Substitutionsreaktionen an Schwefelatomen vorstellbar. Analog zur Synthese von Tetraaminophosphoniumiodid<sup>[122]</sup> scheint in wasserfreiem Medium ein Umsatz mit Methyljodid und anschließender Ammonolyse möglich. Dabei würden die S-Atome durch  $NH_2$ -Gruppen ersetzt, was die Bildung von weiteren strukturell interessanten H-Brücken vermuten läßt. Auf diese Weise könnte ein gezielter schrittweiser Aufbau eines P/N-Gerüsts möglich sein.

## 10. Zusammenfassung

### 1. Das $[\text{P}_{12}\text{N}_{14}]$ -Käfig-Gerüst.



Die in vorliegender Arbeit synthetisierten und strukturell charakterisierten Verbindungen besitzen als zentrales Strukturelement einen hochsymmetrischen Käfig, der aus zwölf äquivalent verknüpften  $\text{PSN}_3$ -Tetraedern aufgebaut ist. Pro Käfig verknüpfen gemäß  $[(\text{P}_{12}^{[4]}\text{S}_{12}^{[4]}\text{N}_8^{[3]}\text{N}_6^{[2]})^{6-}]$  acht  $\text{N}^{[3]}$ -Atome jeweils drei P-Atome und die sechs  $\text{N}^{[2]}$ -Atome jeweils zwei P-Atome. Die S-Atome sind terminal an die P-Tetraederzentren gebunden. Die acht  $\text{N}^{[3]}$  eines Käfigs bilden die Ecken eines Würfels und die sechs  $\text{N}^{[2]}$  sind oktaedrisch jeweils über den Würfelflächen angeordnet. Die Käfige sind jeweils aus zwölf äquivalenten  $\text{P}_3\text{N}_3$ -Ringen in Wannenkongformation aufgebaut. Dabei besitzen jeweils zwei Sechsringe eine  $\text{P}-\text{N}^{[2]}-\text{P}$ -Brücke gemeinsam und es entstehen Doppelwannen. In idealer Konformation besitzt der Käfig die kubische Symmetrie  $2/m\bar{3}$ .

**2.  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ .** In einer Umsetzung von  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  mit geschmolzenem  $\text{KSCN}$  bei  $200^\circ\text{C}$  unter Argonatmosphäre wird die Kalium-Verbindung  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  erhalten.  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  ( $R\bar{3}c$ ,  $a = 1142,37(5)$ ,  $c = 6009,6(3)$  pm,  $Z = 6$ ,  $R1 = 0,1359$ ,  $wR2 = 0,3940$ ) besitzt als zentrales Strukturelement einen zentrosymmetrischen  $[\text{P}_{12}\text{N}_{14}]$ -Käfig. Die Koordination der Käfige untereinander vollzieht sich durch Wasserstoffbrücken von den  $\text{N}^{[2]}$ -Atomen über Kristallwassermoleküle. Dabei bilden sich Kanäle, von denen einige mit  $\text{K}^+$ -Ionen besetzt, andere dagegen frei von Molekülen oder Ionen sind.

**3.  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ .** Ausgehend von  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  konnte durch Ionenaustausch die korrespondierende Säure  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  in molekularer Form erhalten werden. Im Festkörper ( $P\bar{1}$ ,  $a = 1119,11(7)$ ,  $b = 1123,61(7)$ ,  $c = 1125,80(6)$  pm,  $\alpha = 80,186(4)$ ,  $\beta = 60,391(4)$ ,  $\gamma = 60,605(4)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $R1 = 0,0547$ ,  $wR2 = 0,1360$ ) bildet sich ein Netzwerk der Kristallwassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen, in das die Käfigmoleküle über ihre Imido-Wasserstoffatome eingebunden sind. In diesem Netzwerk sind kleinere Kanäle aus Wassermolekülen sowie größere unter Beteiligung der Käfigmoleküle vorhanden. Insgesamt tritt eine Separation der Käfigmoleküle auf den Ecken der Elementarzelle von den Wassermolekülen auf halber Höhe ein. Beim Lösen der Säure in Wasser werden zwei Wasserstoffatome abgegeben. Durch Titrationen

konnten fünf der insgesamt sechs aciden Wasserstoffatome des Käfigmoleküls abstrahiert werden, wobei die vierte und fünfte Stufe der Dissoziation bestimmt werden konnte.

**4.  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ .** Das Lithiumsalz  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$  ( $Fm\bar{3}$ ,  $a = 1797,4(2) \text{ pm}$ ,  $Z = 4$ ,  $R1 = 0,0558$ ,  $wR2 = 0,1955$ ) wurde durch Ionenaustausch aus dem Kaliumsalz  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Die Verbindung zeigt drei reversible Phasenumwandlungen bei 13,1, -30,6 und -81,6 °C. Strukturelle Veränderungen konnten durch Pulverdiffraktometrie ab -70 °C beobachtet werden. Die Hochtemperaturphase lässt sich durch schnelles Abkühlen auch bei tiefen Temperaturen stabilisieren und zeigt nur geringe Gitterkonstantenverschiebungen. Im Kristall liegen drei Strukturelemente vor. Das Käfiganion wird hier mit seiner idealen Symmetrie  $2/m\bar{3}$  realisiert. Die  $\text{Li}^+$ -Ionen sind tetraedisch von O-Atomen umgeben und bilden einen stark verzerrten Würfel mit einer alternierenden Anordnung der  $\text{Li}^+$ -Ionen und O-Atome. Die exocyclischen O-Atome sind auch Bestandteil eines Pentagondodekaeders aus Wassermolekülen. Diese sowie die  $\text{Li}^+$ -Ionen sind fehlgeordnet. Die Anordnung der Strukturelemente erfolgt analog der  $\text{MnCu}_2\text{Al}$ -Struktur (Heuslersche Verbindung), wobei alle Oktaederlücken von den Käfiganionen, alle Tetraederlücken von den Li-O-Polyedern und die Ecken und Flächenmittten von den Pentagondodekaedern besetzt werden.

**5.  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .** Die Ammoniumverbindung  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ( $P6_3$ ,  $a = 1153,2(1)$ ,  $c = 2035,6(2) \text{ pm}$ ,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0,0726$ ,  $wR2 = 0,2074$ ) konnte durch Säure-Base-Reaktion mit wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung aus der Säure  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  synthetisiert werden. In dieser azentrischen Raumgruppe liegt das Käfiganion ohne Inversionszentrum vor. Die formal negativen  $\text{N}^{[2]}$ -Atome werden von Ammoniumionen über Wasserstoffbrücken koordiniert. Von diesen zieht sich über N-O-, N-N- sowie O-O-Kontakte der Kristallwassermoleküle ein Netzwerk der Wassermoleküle und Ammoniumionen durch den Kristall. Es tritt eine Trennung in Schichten aus Käfiganionen einerseits sowie Wassermolekülen und Ammoniumionen andererseits auf.

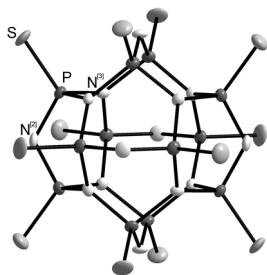
**6. Entfernung des Kristallwassers aus  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ .** Aus der molekularen Säure  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  wird nur bei einer Behandlung mit  $\text{SOCl}_2$  das gesamte Kristallwasser quantitativ entfernt. Dabei verliert die Verbindung ihre Fernordnung und zeigt nur noch geringe Kristallinität, wobei die charakteristischen Schwingungen im IR-Spektrum weiterhin zugeordnet werden können.

**7. (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA.** Nach Lösen der wasserfreien Säure P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> durch N,N-Dimethylacetamid konnte (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA (*P*21/*n*, *a* = 1421,8(1), *b* = 1556,5, *c* = 1645,8(1) pm,  $\beta$  = 112,207°, *Z* = 2, *R*1 = 0,0463, *w*R2 = 0,1106) erhalten werden. Die Bildung der N,N-Dimethylacetamidonium- und Dimethylammoniumionen kann durch P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> oder durch Reste von anhaftendem HCl über saure Amidsplaltung von DMAA induziert werden. Am inversionssymmetrischen Käfig sind zwei der sechs N<sup>[2]</sup>-Atome protoniert, während die restlichen vier anionischen Charakter zeigen. Die unterschiedliche Koordination konnte durch Valenzsummenabschätzung bestätigt werden. Im Festkörper koordinieren über Wasserstoffbrücken die Imido-Wasserstoffatome an die neutralen Lösungsmittelmoleküle. Die formal negativ geladenen N<sup>[2]</sup>-Atome sind über H-Brücken von Dimethylammoniumionen umgeben, die jeweils ein weiteres Käfiganion koordinieren. N,N-Dimethylacetamidoniumionen koordinieren über H-Brücken mit weiteren DMAA-Molekülen. Dadurch entsteht eine Schichtstruktur aus Käfiganionen und DMAH<sup>+</sup>-Ionen. Zwischen den Schichten liegen die DMAAH<sup>+</sup>-Ionen sowie das Lösungsmittel DMAA. Die Existenz der unterschiedlichen DMAA-Moleküle bzw. des DMAAH<sup>+</sup>-Ions konnte durch <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

**8. Vergleich der [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Käfigverbindungen.** Die räumliche Ausdehnung des [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Käfigs kann durch den Abstand diagonalen S-Atome abgeschätzt werden. Alle Verbindungen zeigen einen Abstand von etwa 1110 pm, was die beobachteten Gitterkonstanten nicht unter 1119 pm erklärt. Zur Veranschaulichung der Packung der Käfigmoleküle und -anionen in der Elementarzelle können die jeweiligen Schwerpunkte betrachtet werden. Dabei weist Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O eine kubisch dichteste und (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 10 H<sub>2</sub>O eine hexagonal dichteste Kugelpackung auf. K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O zeigt eine verzerrte kubisch dichteste Packung mit einer Stapelvariante ABCA'B'C'. In den niedriger symmetrischen Verbindungen (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA und P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O können verzerrt kubisch innenzentrierte Analogien gefunden werden. Im [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-Gerüst lässt sich in allen strukturell charakterisierten Verbindungen aufgrund der Bindungslänge zu P eindeutig zwischen N<sup>[3]</sup>, N<sup>[2]</sup> und N(H) unterscheiden, was sich mit den Befunden aus der Valenzsummenabschätzung nach Mohn<sup>[101]</sup> deckt. Wasserstoffbrückenbindungen spielen in allen betrachteten Verbindungen eine große Rolle beim Aufbau der Strukturen, die durch die Bildung von Kanälen geprägt sind.

## 11. Summary

### 1. The $[P_{12}N_{14}]$ -cage structure.



All compounds synthesized and characterized in this thesis show a highly symmetric cage structure as a striking structural motif which is built up by twelve equivalent connected  $PSN_3$ -tetrahedra. According to  $[(P_{12}^{[4]}S_{12}^{[1]}N_8^{[3]}N_6^{[2]})^{6-}]$  each of the eight nitrogen atoms ( $N^{[3]}$ ) of the cage are bridging three neighbouring phosphorus atoms respectively, with these  $N^{[3]}$  being arranged cube-like. The remaining six nitrogen ( $N^{[2]}$ ) are connecting two neighbouring phosphorus atoms. The S-atoms are bound

terminally to the P-atoms in the center of the tetrahedra. The cages are made of twelve equivalent  $P_3N_3$ -rings in boat conformation. Two of these rings share a bridging  $P-N^{[2]}-P$ -fragment and build a double-boat. With idealized conformation the cage has cubic symmetry  $2/m\bar{3}$ .

**2.  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$ .** In a reaction between  $P_4S_{10}$  with molten KSCN at 200 °C in an argon atmosphere the potassium salt  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  is obtained.  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  ( $R\bar{3}c$ ,  $a = 1142,37(5)$ ,  $c = 6009,6(3)$  pm,  $Z = 6$ ,  $R1 = 0,1359$ ,  $wR2 = 0,3940$ ) contains as main structural element a centrosymmetric  $[P_{12}N_{14}]$  cage. The cages are interconnected by hydrogen bonds from  $N^{[2]}$ -atoms through crystal water molecules. With these arrangement channels with enclosed  $K^+$ -ions as well as channels free from molecules or ions are formed.

**3.  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$ .** Starting by  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$  the corresponding molecular acid  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  was obtained by cationic exchange. In the crystal ( $P\bar{1}$ ,  $a = 1119,11(7)$ ,  $b = 1123,61(7)$ ,  $c = 1125,80(6)$  pm,  $\alpha = 80,186(4)$ ,  $\beta = 60,391(4)$ ,  $\gamma = 60,605(4)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $R1 = 0,0547$ ,  $wR2 = 0,1360$ ) hydrogen bonds form a network of the water molecules where the cage molecules are involved by their imido-like hydrogen atoms. In this network smaller channels are built up by water molecules as well as larger channels with additional participation of the cage molecules. Within the elemental cell a separation between the cages which are located at the edges and the water molecules at half of the height occurs. During the solution of the acid in water two protons are detached. By titrations five of the six acidic hydrogen atoms could be dissolved with determination of the forth and fifth stage of the dissociation.



**4.  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ .** The lithium salt  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$  ( $Fm\bar{3}$ ,  $a = 1797,4(2)$  pm,  $Z = 4$ ,  $R1 = 0,0558$ ,  $wR2 = 0,1955$ ) was synthesized by ion exchange reaction of the potassium salt  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . The compound exhibits three reversible phase transitions at 13,1, -30,6 and -81,6 °C. Structural changes could be observed by X-ray powder diffraction beginning at -70 °C. By rapid cooling the high temperature phase is also stable at low temperatures and shows slight differences in its lattice constants. Three structural elements exist in the crystal. The cage anion is formed in its ideal symmetry  $2/m\bar{3}$ . The  $\text{Li}^+$ -ions are tetrahedrally coordinated by O-atoms and build up a highly distorted cube with alternating position of  $\text{Li}^+$ -ions and O-atoms. The exocyclic O-atoms are member of a pentagondodecahedra of water molecules. As well as these atoms the  $\text{Li}^+$ -ions are disordered. The structural elements are positioned in analogy to the  $\text{MnCu}_2\text{Al}$  structure (Heusler's compound) where all octahedral holes are occupied by the cage anions, all tetrahedral holes by the Li-O-polyhedra and all corners and face centered positions by pentagondodecahedra.

**5.  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .** The ammonia compound  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ( $P6_3$ ,  $a = 1153,2(1)$ ,  $c = 2035,6(2)$  pm,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0,0726$ ,  $wR2 = 0,2074$ ) could be obtained by acid-base reaction of the acid  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  with aqueous  $\text{NH}_3$ . Because of the acentric space group the cage anion is formed without a center of inversion. Ammonia ions coordinate the formally negative charged  $\text{N}^{[2]}$ -atoms building  $\text{N} \cdots \text{HN}$  hydrogen bonds. Further  $\text{N}-\text{O}$ -,  $\text{N}-\text{N}$ - and  $\text{O}-\text{O}$ -contacts of water molecules build up a network of hydrogen bonded cations and crystal water molecules. A separation between sheets of cage anions and water molecules as well as ammonia can be observed.

**6. Removing crystal water from  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ .** Quantitative removal of the crystal water in the molecular acid  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  is only reached by treating the molecular acid with  $\text{SOCl}_2$ . Hereby the long range ordering is lost and a remaining slight crystallinity can be observed but the characteristic vibrations within the infra red spectra can still be assigned.

**7.  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{DMAA}$ .** After solving of the hydrate free acid  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$  with N,N-dimethylacetamide  $(\text{DMAAH})_2(\text{DMAH})_2[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{DMAA}$  ( $P21/n$ ,  $a = 1421,8(1)$ ,  $b = 1556,5$ ,  $c = 1645,8(1)$  pm,  $\beta = 112,207^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0,0463$ ,  $wR2 = 0,1106$ ) could be obtained. The formation of N,N-dimethylacetamidonium- and dimethylammonia ions is started by means of  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6$  or small amounts of  $\text{HCl}$  on the surface inducing an acidic amide splitting. Two of the six  $\text{N}^{[2]}$ -atoms of the cage which shows an center of inversion are protonated while the remaining four exhibit an anionic

character. The different coordination was confirmed by valence bond estimation. In the solid state the imido protons are connected to neutral solvent molecules by hydrogen bonds. Further hydrogen bonds connect solvate molecules dimethylacetamide with the protonated nitrogen atoms of the cage and the two different deprotonated nitrogen atoms from separate cage anions with DMAH<sup>+</sup> respectively. In the crystal there are layers of P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>-cages and DMAH<sup>+</sup> connected through hydrogen bonds. These layers are separated by the DMAA molecules and the pairs made up of DMAA and DMAAH<sup>+</sup>. The existence of different DMAA molecules as well as DMAAH<sup>+</sup> ions was confirmed by <sup>13</sup>C-MAS-NMR spectroscopy.

**8. Comparison of the different [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-cage compounds.** The space filling of the [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-cages is estimated by the distance of diagonal S-atoms. All compound exhibit a distance of about 1110 pm that could explain the observed lattice constants. To illustrate the packing of the cages within the elemental cell the respective center of gravity is considered. There shows Li<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 26 H<sub>2</sub>O a cubic closed packing whereas (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 10 H<sub>2</sub>O has a hexagonal closed packing. K<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O exhibits a distorted cubic closed packing with a stacking ABCA'B'C'. In the lower symmetric compounds (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA and P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>8</sub>(NH)<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O distorted body centered cubic packings are determined. For all structural characterized [P<sub>12</sub>N<sub>14</sub>]-cage compounds the differentiation between N<sup>[3]</sup>, N<sup>[2]</sup> and N(H) was achieved by the bond lengths to phosphorus, with a confirmation by the valence bond estimation according to *Mohr*<sup>[101]</sup>. In all considered compounds hydrogen bonds play an important role for the building of crystal structures which are dominated by the formation of channels.

## 12. Anhang

### 12.1 $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$

#### Gitterkonstantenverfeinerung von $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$

```

Input data.
  0.005989  0.000162  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000      0
Number of observed lines =      25
Cycle results.
  0.005992  0.000162  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
  0.005993  0.000162  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
  0.005993  0.000162  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
  0.005993  0.000162  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
  0.005993  0.000162  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
Number of single indexed lines =      19
Total number of lines      =      25
A = 11.490117  0.002046 A  Alfa = 90.000000  0.000000 Degrees
B = 11.490117  0.002046 A  Beta = 90.000000  0.000000 Degrees
C = 60.533253  0.025146 A  Gamma =120.000000  0.000000 Degrees
Unit cell volume = 6921.07 A**3

  H   K   L  SST-OBS  SST-CALC  DELTA  2TH-OBS  2TH-CALC  D-OBS  FREE  PARAM.
  --- --- ---  ---  ---  ---  ---  ---  ---  ---  ---
0  0  6  0.005828  0.005830  -0.001  8.756  8.758  10.0905  0.01
1  0  2  0.006646  0.006640  0.004  9.352  9.348  9.4486  0.01
1  0  4  0.008580  0.008583  -0.002  10.630  10.632  8.3159  0.01
1  0  8  0.016310  0.016356  -0.021  14.675  14.695  6.0316  0.02
1  0 10  0.022217  0.022186  0.012  17.144  17.132  5.1679  0.02
2  0  4  0.026552  0.026561  -0.003  18.756  18.759  4.7273  0.03
1  1 10  0.034171  0.034171  0.000  21.348  21.356  4.1588  0.03
2  0  8  0.034308  0.034334  -0.008  21.348  21.356  4.1588  0.03
1  1 11  0.037571  0.037571  0.000  22.385  22.401  3.9685  0.04
1  0 14  0.037677  0.037731  -0.016  23.116  23.122  3.8446  0.04
2  0 10  0.040143  0.040163  -0.006  23.434  23.450  3.7931  0.04
1  1 12  0.041240  0.041296  -0.016  23.821  23.821  3.7320  0.04
1  0 15  0.042427  0.042427  0.000  24.768  24.768  3.5910  0.05
2  1  2  0.042602  0.042595  0.005  25.120  25.120  3.5372  0.05
2  1  5  0.046013  0.045996  0.036  26.455  26.443  3.3664  0.05
2  0 12  0.047423  0.047288  0.012  26.855  26.857  3.3172  0.05
2  1  8  0.052358  0.052311  -0.002  27.290  27.304  3.2652  0.06
3  0  0  0.053924  0.053933  -0.014  28.297  28.300  3.1513  0.06
2  0 11  0.055653  0.055709  -0.003  28.728  28.727  3.1050  0.06
3  0  6  0.059749  0.059762  0.001  29.613  29.603  3.0142  0.07
2  1 11  0.061545  0.061541  0.010  30.523  30.529  2.9264  0.07
2  1 12  0.065310  0.065266  -0.006  31.466  31.501  2.8383  0.07
2  1 13  0.069287  0.069314  0.016  32.431  32.414  2.7585  0.08
3  0 11  0.073526  0.073526  0.000  32.449  32.449  2.7163  0.08
2  1 14  0.073653  0.073686  -0.015  32.964  32.964  2.7163  0.08
3  1  0  0.077979  0.077903  0.004  36.205  36.202  2.4791  0.10
3  1  1  0.078065  0.078065  0.000  36.577  36.577  2.4547  0.10
3  1  4  0.080422  0.080493  0.004  36.577  36.577  2.4547  0.10
4  0  2  0.096546  0.096528  0.004  36.577  36.577  2.4547  0.10
4  0  4  0.098472  0.098471  0.000  36.577  36.577  2.4547  0.10

Number of obs. lines = 25
Number of calc. lines = 31

M( 20) = 13  AV.EPS.= 0.0000306
F( 20) = 26.(0.009098, 86)

M( 25) = 12  AV.EPS.= 0.0000325
F( 25) = 23.(0.008980, 125)

HESS weights used

M cf. J.Appl.Cryst. 1 (1968) 108
F cf. J.Appl.Cryst. 12 (1979) 60

0 lines are unindexed.

```

Tab. 12.1-1: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome in  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{\text{iso}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	$U_{\text{iso}}$	Besetzungs- faktor
P1	36f	0,9252(2)	0,0976(2)	0,03667(3)	167(6)	1
P2	36f	0,7279(2)	-0,1057(2)	0,00964(3)	160(6)	1
N1	12c	0	0	0,0390(2)	160(2)	1
N2	36f	0,7718(7)	-0,0028(8)	0,03032(12)	185(13)	1
N3	36f	0,9968(7)	0,1881(7)	0,01283(10)	144(12)	1
S1	36f	0,9556(3)	0,2137(3)	0,06210(4)	300(7)	1
S2	36f	0,5351(2)	-0,2216(3)	0,00492(5)	314(7)	1
K1	36f	0,5233(8)	0,0377(9)	0,03240(13)	1360(3)	1
O1	36f	0,3951(27)	-0,1930(24)	0,0539(3)	1170(12)	2/3
O2	36f	0,5638(33)	-0,1220(32)	0,0663(4)	1350(14)	2/3

Tab. 12.1-2: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome in  $\text{K}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form  $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$  (Standardabweichung in Klammern).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	170(10)	164(10)	184(10)	-20(7)	12(7)	95(8)
P2	96(9)	148(9)	222(10)	-2(7)	8(7)	51(7)
N1	14(3)	$U_{11}$	20(5)	0	0	7(2)
N2	13(3)	24(3)	21(3)	1(3)	6(2)	11(3)
N3	18(3)	15(3)	14(3)	2(2)	2(2)	10(2)
S1	354(13)	320(13)	242(11)	-106(9)	7(9)	180(11)
S2	68(9)	285(12)	51(2)	-40(10)	3(8)	31(8)
K1	1260(5)	1810(7)	1630(6)	65(6)	67(5)	1240(6)
O1	1120(19)	81(14)	73(12)	-41(11)	53(13)	-16(13)
O2	2060(31)	1860(28)	1040(16)	94(18)	1360(21)	1660(27)

## 12.2 $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$

### Gitterkonstantenverfeinerung von $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$

```

Input data.
0.006264 0.006248 0.008082 0.006773 0.001178 0.006776 0
Number of observed lines = 64
Cycle results.
0.006246 0.006245 0.008081 0.006741 0.001181 0.006788
0.006237 0.006257 0.008076 0.006733 0.001181 0.006796
0.006228 0.006248 0.008090 0.006727 0.001184 0.006795
0.006231 0.006251 0.008093 0.006732 0.001185 0.006801
0.006233 0.006255 0.008092 0.006736 0.001187 0.006807
Number of single indexed lines = 8
Total number of lines = 64
A = 11.246832 0.003461 A Alfa = 119.628159 0.045143 Degrees
B = 11.255215 0.006595 A Beta = 119.370163 0.037219 Degrees
C = 11.189243 0.009442 A Gamma = 80.185120 0.058215 Degrees
Unit cell volume = 1068.10 A**3

```

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE	PARAM.
1	0	0	0.006241	0.006233	0.006	9.062	9.056	9.7507		0.01
0	1	0		0.006255			9.073			
0	-1	1	0.007559	0.007541	0.012	9.975	9.963	8.8599		0.01
-1	0	1		0.007589			9.996			
0	0	1	0.008150	0.008092	0.037	10.359	10.322	8.5328		0.01
-1	-1	1		0.008225			10.407			
-1	1	0	0.011298	0.011302	-0.002	12.203	12.205	7.2470		0.01
1	1	0	0.013678	0.013675	0.001	13.432	13.431	6.5865		0.01
1	0	1	0.021088	0.021061	0.011	16.700	16.689	5.3045		0.02
0	1	1		0.021154			16.726			
-1	-2	1		0.021372			16.813			
-2	-1	1	0.021425	0.021375	0.020	16.834	16.814	5.2625		0.02
2	0	0		0.024932			18.170			
0	-1	2		0.025010			18.199			
0	2	0	0.025017	0.025022	-0.002	18.201	18.203	4.8701		0.03
-1	0	2		0.025130			18.242			
-2	1	0		0.028813			19.546			
-1	2	0	0.028849	0.028881	-0.011	19.558	19.569	4.5352		0.03
1	-2	1		0.030095			19.980			
0	-2	2		0.030163			20.003			
-2	1	1	0.030211	0.030241	-0.010	20.019	20.029	4.4317		0.03
-2	0	2		0.030357			20.068			
-2	-2	2	0.032903	0.032900	0.001	20.902	20.901	4.2466		0.03
2	1	0		0.033561			21.112			
1	2	0	0.033611	0.033629	-0.006	21.128	21.134	4.2017		0.03
-2	-2	1	0.035705	0.035709	-0.001	21.784	21.785	4.0766		0.04
-1	1	2		0.043812			24.164			
-1	2	1	0.043846	0.043851	-0.001	24.174	24.175	3.6787		0.04
0	-3	1		0.043971			24.209			
-3	0	1		0.043982			24.212			
-2	2	0	0.045304	0.045206	0.027	24.579	24.552	3.6190		0.05
-1	-2	3		0.045410			24.608			
2	0	1	0.046595	0.046495	0.027	24.932	24.905	3.5686		0.05
0	2	1		0.046727			24.968			
-3	-1	1	0.046979	0.046992	-0.003	25.036	25.039	3.5539		0.05
-1	-3	1		0.047030			25.050			
0	-3	2	0.047740	0.047828	-0.024	25.241	25.265	3.5255		0.05
-2	1	2		0.047852			25.271			
1	0	2	0.052094	0.052072	0.006	26.387	26.381	3.3749		0.05
0	1	2		0.052237			26.424			
-2	-3	2		0.052938			26.604			
-3	-2	2	0.053016	0.052968	0.012	26.624	26.612	3.3455		0.05
2	-2	1		0.053156			26.660			
3	0	0		0.056097			27.401			
0	3	0	0.056228	0.056299	-0.018	27.434	27.452	3.2485		0.06
-2	0	3	0.057377	0.057346	0.008	27.718	27.711	3.2158		0.06
-1	-3	3		0.057454			27.737			
0	-1	3	0.058675	0.058664	0.003	28.036	28.034	3.1800		0.06
-3	1	0		0.058791			28.065			
-1	0	3		0.058854			28.080			
2	1	1		0.061931			28.820			
1	2	1	0.062027	0.062070	-0.010	28.843	28.853	3.0929		0.06
-1	-3	2	0.063977	0.063971	0.001	29.303	29.301	3.0454		0.06
0	-3	3	0.067863	0.067868	-0.001	30.200	30.201	2.9570		0.07

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE	PARAM.
0	0	3		0.072828			31.313			
1	1	2	0.073047	0.073128	-0.018	31.361	31.379	2.8501		0.07
-3	2	0		0.073997			31.569			
-3	-3	3		0.074026			31.576			
-2	3	0	0.074095	0.074110	-0.003	31.591	31.594	2.8299		0.07
-3	-3	2		0.074193			31.612			
-3	2	1		0.075495			31.896			
-1	-4	2		0.075512			31.900			
-4	-1	2	0.075566	0.075600	-0.007	31.911	31.919	2.8022		0.08
2	-2	2	0.077290	0.077290	0.000	32.283	32.283	2.7708		0.08
-1	3	1		0.080748			33.017			
-4	0	1	0.080884	0.080877	0.001	33.046	33.045	2.7085		0.08
0	-4	1		0.080953			33.061			
1	-2	3		0.081076			33.086			
-1	-4	3		0.082010			33.282			
-2	-3	4	0.082240	0.082260	-0.004	33.330	33.334	2.6861		0.08
-4	-1	3		0.082311			33.345			
-3	-2	4		0.082432			33.370			
2	0	2		0.084242			33.745			
-1	1	3		0.084343			33.766			
3	0	1	0.084426	0.084396	0.006	33.783	33.777	2.6511		0.08
0	2	2		0.084616			33.822			
-4	-1	1		0.085074			33.916			
-1	-4	1		0.085198			33.942			
-2	-4	3	0.085235	0.085250	-0.003	33.950	33.953	2.6385		0.09
-4	-2	3		0.085406			33.984			
-2	3	1		0.089150			34.745			
1	-4	1		0.089174			34.750			
-4	1	1	0.089232	0.089191	0.008	34.761	34.753	2.5787		0.09
0	-4	3		0.091236			35.162			
-3	1	3	0.091344	0.091419	-0.015	35.183	35.198	2.5487		0.09
0	1	3	0.099600	0.099503	0.019	36.793	36.775	2.4408		0.10
4	0	0		0.099728			36.818			
-4	1	0		0.101235			37.105			
1	3	1		0.101341			37.125			
-4	-2	4	0.101482	0.101494	-0.002	37.152	37.154	2.4180		0.10
-1	4	0		0.101573			37.169			
-3	3	0		0.101714			37.196			
-4	-3	2		0.107913			38.356			
-3	-4	2	0.108010	0.107929	0.015	38.374	38.359	2.3438		0.11
2	-4	1		0.109861			38.714			
-4	2	1		0.110017			38.742			
-3	3	1		0.110019			38.743			
-3	-4	4	0.110108	0.110166	-0.011	38.759	38.770	2.3214		0.11
-4	-3	4		0.110292			38.793			
-4	1	3	0.113656	0.113656	0.000	39.404	39.404	2.2849		0.11
-4	2	0		0.115254			39.692			
-2	4	0	0.115462	0.115524	-0.011	39.729	39.740	2.2669		0.12
-2	2	3		0.118460			40.264			
-1	3	2	0.118608	0.118708	-0.018	40.290	40.307	2.2367		0.12
-2	-3	5	0.121286	0.121197	0.016	40.762	40.746	2.2118		0.12
-4	0	4		0.121429			40.787			
-3	-2	5		0.121439			40.789			
-3	2	3	0.127034	0.127044	-0.002	41.761	41.763	2.1612		0.13
0	-5	3		0.127116			41.775			
1	1	3		0.127130			41.777			
0	-5	1		0.130446			42.344			
-5	-2	2		0.130501			42.354			
-2	-5	2	0.130653	0.130547	0.018	42.380	42.362	2.1311		0.13
1	-2	4		0.130842			42.412			
-1	-2	5		0.134184			42.977			
4	2	0		0.134245			42.987			
1	-5	2	0.134386	0.134458	-0.012	43.011	43.023	2.1013		0.13
-2	-1	5		0.134472			43.025			
-3	3	2		0.134508			43.031			
2	4	0		0.134515			43.032			
-3	1	4		0.134662			43.057			
0	4	1		0.135406			43.182			
-5	-1	4	0.135490	0.135547	-0.009	43.196	43.205	2.0927		0.14
-3	-4	5		0.135560			43.207			
-5	-1	1		0.135622			43.218			
-4	-3	5		0.135758			43.241			
-5	1	1	0.137180	0.137366	-0.031	43.478	43.509	2.0798		0.14
-2	4	1		0.137371			43.510			
1	-5	1		0.137480			43.528			
-3	-5	3		0.140396			44.011			
-5	-3	3		0.140461			44.022			

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE	PARAM.
1	-1	4	0.140580	0.140490	0.015	44.041	44.026	2.0545		0.14
-3	-5	4		0.142800			44.406			
-4	-4	2		0.142836			44.412			
-5	-3	4	0.143006	0.143007	0.000	44.440	44.440	2.0370		0.14
3	-4	1		0.143014			44.441			
-4	2	3	0.148168	0.148094	0.012	45.278	45.266	2.0012		0.15
-1	-1	5		0.148264			45.294			
-5	1	3		0.148358			45.309			
0	5	0		0.156387			46.589			
4	-3	1		0.156398			46.591			
0	-3	5	0.156593	0.156500	0.015	46.621	46.607	1.9466		0.16
-1	5	0		0.156685			46.636			
1	5	0		0.168555			48.479			
-1	-6	3		0.168654			48.494			
-6	-1	3	0.168829	0.168931	-0.016	48.521	48.537	1.8747		0.17
-5	2	0		0.168977			48.544			
-3	2	4		0.177094			49.773			
-3	-4	6		0.177139			49.780			
-4	-5	5		0.177275			49.801			
-4	-3	6	0.177375	0.177407	-0.005	49.816	49.820	1.8290		0.18
-5	-4	5		0.177427			49.823			
-2	-6	2		0.188118			51.409			
-6	-3	4		0.188188			51.419			
3	2	2		0.188249			51.428			
-3	4	2		0.188348			51.442			
1	-6	2	0.188448	0.188468	-0.003	51.457	51.460	1.7744		0.19
2	3	2		0.188503			51.465			
0	-5	5		0.188521			51.468			
4	-4	1		0.188632			51.484			
-6	1	2		0.188674			51.490			
-3	-6	5	0.199910	0.199725	0.026	53.117	53.091	1.7228		0.20
-5	3	2		0.200171			53.155			
-6	-3	5		0.200183			53.156			
5	1	1		0.216591			55.471			
-3	5	1		0.216598			55.472			
2	-6	1		0.216609			55.474			
2	-5	4		0.216674			55.483			
-4	-6	5	0.216868	0.216800	0.010	55.510	55.500	1.6541		0.22
-6	-4	5		0.217059			55.536			
-3	-5	7		0.247115			59.618			
3	-6	1	0.247388	0.247388	0.000	59.654	59.654	1.5487		0.25
-6	3	1		0.247419			59.658			
-4	5	1		0.247558			59.676			
-2	-3	7		0.247623			59.685			
4	2	2		0.247725			59.698			
-5	-3	7		0.247749			59.702			
-4	4	3	0.254384	0.254504	-0.016	60.578	60.594	1.5273		0.25
1	-7	3		0.254539			60.599			
0	4	3		0.254595			60.606			
-3	5	2		0.254700			60.620			
-4	-7	5		0.268835			62.463			
3	-5	4		0.268847			62.464			
2	-5	5	0.268999	0.268940	0.008	62.484	62.476	1.4852		0.27
-7	-4	5		0.269158			62.504			
2	-7	2		0.278851			63.749			
-4	5	2		0.278925			63.759			
1	-2	6	0.278985	0.278927	0.007	63.767	63.759	1.4584		0.28
-7	2	2		0.279116			63.783			
3	1	4		0.303439			66.851			
-6	2	5		0.303463			66.854			
-6	-1	7	0.303789	0.303729	0.007	66.895	66.887	1.3976		0.30
-7	1	5		0.303948			66.915			
-2	5	3		0.303963			66.916			
1	3	4		0.304187			66.944			
-1	-1	7		0.315387			68.332			
-5	5	2		0.315616			68.360			
-7	3	2	0.315718	0.315698	0.002	68.373	68.370	1.3709		0.32
-3	-8	4		0.315766			68.379			
-8	-3	4		0.315948			68.401			
-3	-3	8		0.315952			68.402			

```
Number of obs. lines = 64
Number of calc. lines = 201
```

```
M( 20) = 14  AV.EPS.= 0.0000315
F( 20) = 31.(0.010931, 60)
```

```
M( 30) = 13  AV.EPS.= 0.0000309
F( 30) = 32.(0.009601, 100)
```

```
M( 64) = 4   AV.EPS.= 0.0000473
F( 64) = 8.(0.009856, 877)
```

HESS weights used

```
M  cf. J.Appl.Cryst. 1 (1968) 108
F  cf. J.Appl.Cryst. 12 (1979) 60
```

0 lines are unindexed.



Tab. 12.2-1: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome in  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{\text{iso}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
P1	0,7039(2)	0,2299(1)	0,1277(1)	158(2)
P2	0,9489(2)	0,2317(1)	-0,1472(1)	150(2)
P3	0,9837(2)	0,2232(1)	0,0991(1)	152(2)
P4	0,1961(2)	-0,0644(1)	0,1137(1)	146(2)
P5	0,2555(2)	0,0508(1)	-0,1553(1)	145(2)
P6	0,8537(2)	0,0501(1)	0,2861(1)	148(2)
S1	0,9673(2)	0,3900(2)	-0,2261(2)	249(2)
S2	0,5222(2)	0,3909(2)	0,1393(2)	275(2)
S3	0,9054(2)	0,3778(2)	0,2143(1)	246(2)
S4	0,3320(2)	-0,0477(2)	0,1577(1)	215(2)
S5	0,4539(2)	0,0271(2)	-0,2998(1)	224(2)
S6	0,8286(2)	0,0207(2)	0,4674(1)	216(2)
N1	0,0127(4)	0,0717(3)	0,1707(3)	137(6)
N2	0,7103(4)	0,1842(3)	0,2713(3)	152(6)
H2	0,6206	0,2390	0,3525	180
N3	0,8754(4)	0,2362(3)	0,0273(3)	144(6)
N4	0,1578(4)	0,1797(4)	-0,0371(3)	164(6)
H3	0,1949	0,2426	-0,0481	200
N5	0,1620(4)	-0,1935(3)	0,1707(3)	160(6)
H1	0,1920	-0,2394	0,2376	190
N6	0,8800(4)	-0,0807(3)	0,2018(3)	155(6)
N7	0,7430(4)	0,0832(3)	0,0576(3)	147(6)
O1	0,226(6)	-0,3044(5)	0,3822(4)	501(1)
H5	0,3226	-0,3300	0,3527	600
H4	0,2149	-0,3327	0,3265	600
O2	0,5149(6)	-0,3711(5)	0,3092(5)	608(2)
H7	0,4610	-0,4042	0,3746	730
H6	0,5267	-0,3151	0,3418	730
O3	0,4350(6)	0,3018(8)	0,5104(5)	1070(3)
H8	0,3385	0,3459	0,5353	1280
H9	0,4675	0,3630	0,4995	1280
O4	0,1948(5)	-0,5269(5)	0,4749(5)	684(2)
H11	0,2226	-0,6006	0,4351	820
H10	0,1856	-0,4618	0,4180	820
O5	0,2823(6)	0,3472(5)	-0,0524(6)	900(2)
H12	0,3088	0,2778	-0,0105	1080
H13	0,2099	0,4153	0,0077	1080
O6	0,1356(2)	-0,684(1)	0,393(2)	1680(5)
H15	0,1515	-0,7556	0,4374	2010
H14	0,2062	-0,7093	0,3052	2010
O7	0,316(2)	-0,7405(9)	0,161(2)	2020(6)
H16	0,3867	-0,7334	0,1687	2420
H17	0,3418	-0,8300	0,1602	2420

Tab. 12.2-2: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome in  $\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_8(\text{NH})_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form  $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$  (Standardabweichung in Klammern).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	155(4)	158(5)	156(4)	16(3)	-74(4)	-71(4)
P2	196(5)	155(4)	147(4)	53(3)	-104(4)	-107(4)
P3	192(5)	167(5)	149(4)	20(3)	-95(4)	-107(4)
P4	145(4)	203(5)	124(4)	24(3)	-78(3)	-96(4)
P5	153(4)	197(5)	126(4)	39(3)	-71(4)	-112(4)
P6	165(4)	206(5)	106(4)	25(3)	-70(4)	-109(4)
S1	348(6)	218(5)	266(5)	121(4)	-176(5)	-192(5)
S2	233(5)	237(5)	279(5)	8(4)	-144(5)	-33(4)
S3	292(5)	216(5)	258(5)	-46(4)	-128(5)	-121(4)
S4	217(5)	301(5)	231(5)	46(4)	-152(4)	-154(4)
S5	188(5)	330(6)	176(4)	53(4)	-63(4)	-172(4)
S6	262(5)	294(5)	119(4)	45(4)	-103(4)	-146(4)
N1	140(15)	161(15)	128(14)	45(11)	-65(12)	-91(13)
N2	153(15)	168(15)	124(14)	7(11)	-70(12)	-61(13)
N3	168(15)	187(15)	115(15)	29(11)	-73(12)	-108(13)
N4	198(16)	209(16)	164(15)	34(12)	-93(13)	-149(14)
N5	191(16)	208(16)	136(14)	46(12)	-108(13)	-110(14)
N6	164(15)	183(15)	143(14)	5(12)	-89(13)	-81(13)
N7	172(15)	181(16)	125(14)	30(12)	-84(12)	-100(13)
O1	720(3)	610(3)	520(2)	290(2)	-500(2)	-410(3)
O2	530(3)	710(3)	660(3)	-40(2)	-330(2)	-250(3)
O3	370(3)	162(7)	510(3)	-390(3)	-240(2)	190(3)
O4	460(3)	500(3)	770(3)	250(3)	-140(2)	-230(2)
O5	560(3)	580(3)	1080(5)	-430(3)	220(3)	-410(3)
O6	1990(11)	1390(8)	2800(13)	1260(5)	-1850(11)	-1190(8)
O7	1880(11)	790(6)	4400(9)	360(9)	-2360(13)	-500(6)

## 12.3 $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$

### Gitterkonstantenverfeinerung von $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ bei 293 K

```

Input data.
0.001861 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
Number of observed lines = 39
Cycle results.
0.001861 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.001861 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.001861 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.001861 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.001861 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.001861 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
Number of single indexed lines = 39
Total number of lines = 39
A = 17.855629 0.000252 A Alfa = 90.000000 0.000000 Degrees
B = 17.855629 0.000252 A Beta = 90.000000 0.000000 Degrees
C = 17.855629 0.000252 A Gamma = 90.000000 0.000000 Degrees
Unit cell volume = 5692.79 A**3

```

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE	PARAM.
1	1	1	0.005583	0.005583	0.000	8.570	8.570	10.3091	0.01	
2	0	0	0.007444	0.007444	0.000	9.899	9.899	8.9279	0.01	
2	2	0	0.014872	0.014889	-0.008	14.009	14.017	6.3165	0.01	
3	1	1	0.020472	0.020472	0.000	16.452	16.452	5.3837	0.02	
2	2	2	0.022333	0.022333	0.000	17.189	17.189	5.1545	0.02	
3	3	1	0.035397	0.035361	0.011	21.689	21.677	4.0943	0.04	
4	2	0	0.037221	0.037222	0.000	22.247	22.248	3.9927	0.04	
4	2	2	0.044626	0.044666	-0.011	24.391	24.402	3.6464	0.04	
5	1	1	0.050272	0.050250	0.006	25.913	25.907	3.4356	0.05	
4	4	0	0.059519	0.059555	-0.009	28.241	28.250	3.1574	0.06	
5	3	1	0.065137	0.065138	0.000	29.573	29.573	3.0182	0.07	
6	0	0	0.066998	0.066999	0.000	30.003	30.003	2.9760	0.07	
6	2	0	0.074442	0.074444	0.000	31.667	31.667	2.8233	0.07	
7	1	1	0.094914	0.094916	0.000	35.887	35.888	2.5003	0.09	
6	4	0	0.096775	0.096777	0.000	36.250	36.250	2.4762	0.10	
6	4	2	0.104205	0.104221	-0.003	37.666	37.669	2.3862	0.10	
7	3	1	0.109802	0.109805	0.000	38.703	38.704	2.3246	0.11	
8	2	0	0.126552	0.126554	0.000	41.678	41.678	2.1653	0.13	
6	6	0	0.133968	0.133999	-0.005	42.940	42.945	2.1045	0.13	
7	5	1	0.139579	0.139582	0.000	43.876	43.876	2.0618	0.14	
8	4	0	0.148856	0.148888	-0.005	45.389	45.394	1.9965	0.15	
9	1	1	0.154504	0.154471	0.005	46.291	46.286	1.9597	0.15	
8	4	2	0.156310	0.156332	-0.003	46.577	46.580	1.9483	0.16	
9	3	1	0.169356	0.169360	0.000	48.602	48.602	1.8718	0.17	
10	0	0	0.186106	0.186109	0.000	51.113	51.113	1.7856	0.19	
10	2	0	0.193550	0.193554	-0.001	52.201	52.201	1.7509	0.19	
10	2	2	0.200994	0.200998	-0.001	53.272	53.273	1.7182	0.20	
10	4	0	0.215870	0.215887	-0.002	55.371	55.373	1.6579	0.22	
11	1	1	0.228911	0.228915	-0.001	57.168	57.168	1.6100	0.23	
8	8	0	0.238215	0.238220	-0.001	58.428	58.429	1.5782	0.24	
11	3	1	0.243799	0.243803	-0.001	59.176	59.177	1.5601	0.24	
10	6	0	0.253149	0.253109	0.005	60.416	60.411	1.5310	0.25	
10	6	2	0.260655	0.260553	0.013	61.400	61.387	1.5088	0.26	
11	5	1	0.273576	0.273581	-0.001	63.073	63.074	1.4727	0.27	
9	9	1	0.303352	0.303358	-0.001	66.840	66.841	1.3986	0.30	
10	8	0	0.305249	0.305220	0.004	67.076	67.073	1.3942	0.31	
13	1	1	0.318241	0.318247	-0.001	68.684	68.684	1.3655	0.32	
12	4	4	0.327547	0.327553	-0.001	69.824	69.825	1.3459	0.33	
8	8	8	0.357323	0.357330	-0.001	73.420	73.421	1.2886	0.36	

Number of obs. lines = 39

Number of calc. lines = 39

M( 20) = 259 AV.EPS. = 0.0000108

F( 20) = 283.(0.002836, 25)

M( 30) = 232 AV.EPS. = 0.0000114

F( 30) = 263.(0.002538, 45)

M( 39) = 167 AV.EPS. = 0.0000140

F( 39) = 195.(0.002634, 76)

HESS weights used

M cf. J.Appl.Cryst. 1 (1968) 108

F cf. J.Appl.Cryst. 12 (1979) 60

0 lines are unindexed.

# Gitterkonstantenverfeinerung von $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ bei 123 K

```

Input data.
  0.001868  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000      0
Number of observed lines =   33
Cycle results.
  0.001869  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
  0.001869  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
  0.001869  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
  0.001869  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
  0.001869  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
Number of single indexed lines =   33
Total number of lines          =   33
A = 17.818604  0.000574 A  Alfa  = 90.000000  0.000000 Degrees
B = 17.818604  0.000574 A  Beta  = 90.000000  0.000000 Degrees
C = 17.818604  0.000574 A  Gamma = 90.000000  0.000000 Degrees
Unit cell volume = 5657.45 A**3

  H   K   L  SST-OBS  SST-CALC  DELTA   2TH-OBS  2TH-CALC  D-OBS  FREE  PARAM.
  --- --- ---  ---
1   1   1  0.005604  0.005607  -0.002   8.586   8.588  10.2898   0.01
2   0   0  0.007470  0.007475  -0.003   9.917   9.920  8.9122   0.01
2   2   0  0.014956  0.014951   0.003  14.049  14.047  6.2987   0.01
3   1   1  0.020605  0.020557   0.019  16.506  16.487  5.3663   0.02
3   3   1  0.035502  0.035508  -0.002  21.721  21.723  4.0882   0.04
4   2   0  0.037370  0.037377  -0.002  22.292  22.294  3.9847   0.04
4   2   2  0.044798  0.044852  -0.015  24.439  24.454  3.6394   0.04
5   1   1  0.050452  0.050459  -0.002  25.960  25.962  3.4294   0.05
4   4   0  0.059777  0.059803  -0.006  28.304  28.310  3.1506   0.06
5   3   1  0.065411  0.065409   0.000  29.637  29.636  3.0119   0.07
6   0   0  0.067266  0.067278  -0.003  30.064  30.067  2.9700   0.07
6   2   0  0.074764  0.074753   0.002  31.737  31.735  2.8172   0.07
7   1   1  0.095324  0.095311   0.003  35.967  35.965  2.4949   0.10
6   4   2  0.104649  0.104655  -0.001  37.749  37.750  2.3812   0.10
7   3   1  0.110287  0.110261   0.005  38.792  38.787  2.3195   0.11
8   2   0  0.127103  0.127081   0.004  41.773  41.769  2.1606   0.13
6   6   0  0.134587  0.134556   0.005  43.044  43.039  2.0997   0.13
7   5   1  0.140189  0.140163   0.004  43.977  43.972  2.0573   0.14
8   4   0  0.149550  0.149507   0.007  45.501  45.494  1.9919   0.15
9   1   1  0.155138  0.155113   0.004  46.392  46.388  1.9557   0.16
8   4   2  0.156990  0.156982   0.001  46.684  46.683  1.9441   0.16
9   3   1  0.169997  0.170064  -0.010  48.700  48.710  1.8683   0.17
10   0   0  0.186902  0.186884   0.003  51.230  51.227  1.7818   0.19
10   2   0  0.194367  0.194359   0.001  52.319  52.318  1.7472   0.19
10   4   0  0.216752  0.216785  -0.005  55.494  55.498  1.6545   0.22
11   1   1  0.229748  0.229867  -0.016  57.282  57.298  1.6071   0.23
11   3   1  0.244833  0.244818   0.002  59.314  59.312  1.5568   0.24
10   6   0  0.254131  0.254162  -0.004  60.545  60.549  1.5280   0.25
10   6   2  0.261704  0.261637   0.009  61.537  61.528  1.5058   0.26
11   5   1  0.274719  0.274719   0.000  63.220  63.220  1.4697   0.27
11   5   3  0.289903  0.289670   0.029  65.153  65.124  1.4306   0.29
10   8   0  0.306401  0.306489  -0.011  67.220  67.231  1.3916   0.31
13   1   1  0.319444  0.319571  -0.016  68.832  68.847  1.3629   0.32

Number of obs. lines =   33
Number of calc. lines =   33

M( 20) = 143  AV.EPS. = 0.0000186
F( 20) = 152. (0.004556, 29)

M( 30) = 98  AV.EPS. = 0.0000246
F( 30) = 112. (0.004731, 57)

M( 33) = 68  AV.EPS. = 0.0000360
F( 33) = 85. (0.006002, 65)

HESS weights used

M  cf. J.Appl.Cryst. 1 (1968) 108
F  cf. J.Appl.Cryst. 12 (1979) 60

0 lines are unindexed.

```

# Gitterkonstantenverfeinerung von $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ bei 103 K

Input data.

0.001874 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0

Number of observed lines = 33

Cycle results.

0.001874 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000

0.001874 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000

0.001874 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000

0.001874 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000

0.001874 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000

Number of single indexed lines = 33

Total number of lines = 33

A = 17.792372 0.000392 A Alfa = 90.000000 0.000000 Degrees

B = 17.792372 0.000392 A Beta = 90.000000 0.000000 Degrees

C = 17.792372 0.000392 A Gamma = 90.000000 0.000000 Degrees

Unit cell volume = 5632.50 Å<sup>3</sup>

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE	PARAM.
1	1	1	0.005619	0.005623	-0.003	8.598	8.601	10.2762	0.01	
2	0	0	0.007490	0.007497	-0.005	9.930	9.935	8.9005	0.01	
2	0	0	0.014988	0.014995	-0.003	14.064	14.067	6.2919	0.01	
3	1	1	0.020623	0.020618	0.002	16.513	16.511	5.3639	0.02	
3	3	1	0.035593	0.035613	-0.006	21.749	21.755	4.0830	0.04	
4	2	0	0.037474	0.037487	-0.004	22.324	22.328	3.9792	0.04	
4	2	2	0.045025	0.044984	0.011	24.502	24.490	3.6302	0.05	
5	1	1	0.050581	0.050607	-0.007	25.994	26.001	3.4250	0.05	
4	4	0	0.059995	0.059979	0.004	28.356	28.353	3.1449	0.06	
5	3	1	0.065596	0.065602	-0.002	29.680	29.681	3.0076	0.07	
6	0	0	0.067465	0.067477	-0.003	30.109	30.112	2.9657	0.07	
6	2	0	0.074967	0.074974	-0.001	31.781	31.783	2.8133	0.07	
7	1	1	0.095577	0.095592	-0.003	36.017	36.020	2.4916	0.10	
6	4	2	0.104955	0.104964	-0.002	37.806	37.808	2.3777	0.10	
7	3	1	0.110550	0.110587	-0.007	38.840	38.847	2.3168	0.11	
8	2	0	0.127414	0.127456	-0.007	41.826	41.833	2.1580	0.13	
6	6	0	0.134947	0.134953	-0.001	43.105	43.106	2.0969	0.13	
7	5	1	0.140529	0.140576	-0.008	44.033	44.041	2.0548	0.14	
8	4	0	0.149919	0.149948	-0.005	45.560	45.565	1.9894	0.15	
9	1	1	0.155570	0.155571	0.000	46.460	46.460	1.9530	0.16	
8	4	2	0.157389	0.157446	-0.009	46.747	46.756	1.9417	0.16	
9	3	1	0.170513	0.170566	-0.008	48.778	48.786	1.8654	0.17	
10	0	0	0.187385	0.187435	-0.007	51.301	51.308	1.7795	0.19	
10	2	0	0.194935	0.194933	0.000	52.401	52.401	1.7447	0.19	
10	4	0	0.217423	0.217425	0.000	55.587	55.587	1.6520	0.22	
11	1	1	0.230549	0.230545	0.001	57.391	57.391	1.6043	0.23	
11	3	1	0.245512	0.245540	-0.004	59.404	59.408	1.5546	0.25	
10	6	0	0.254943	0.254912	0.004	60.652	60.648	1.5256	0.25	
10	6	2	0.262408	0.262409	0.000	61.629	61.629	1.5037	0.26	
11	5	1	0.275616	0.275530	0.011	63.335	63.324	1.4673	0.28	
11	5	3	0.290654	0.290525	0.016	65.248	65.232	1.4288	0.29	
10	8	0	0.307461	0.307394	0.008	67.351	67.343	1.3892	0.31	
13	1	1	0.320541	0.320514	0.003	68.966	68.963	1.3606	0.32	

Number of obs. lines = 33

Number of calc. lines = 33

M( 20) = 158 AV.EPS. = 0.0000176

F( 20) = 172.(0.004168, 28)

M( 30) = 109 AV.EPS. = 0.0000222

F( 30) = 124.(0.004261, 57)

M( 33) = 90 AV.EPS. = 0.0000270

F( 33) = 106.(0.004725, 66)

HESS weights used

M cf. J.Appl.Cryst. 1 (1968) 108

F cf. J.Appl.Cryst. 12 (1979) 60

0 lines are unindexed.

Tab. 12.3-1: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome in  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ .  $U_{\text{iso}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{iso}}$	Besetzungsfaktor
P	48h	0,42197(7)	0	0,13371(7)	359(4)	1
S	48h	0,33434(9)	0	0,19715(9)	615(6)	1
N1	32f	0,42595(15)	-x+1/2	-x+1/2	339(10)	1
N2	24e	1/2	0	0,1760(3)	404(13)	1
O1	32f	0,3099(4)	-x+1/2	-x+1/2	304(10)	1
H11	96i	0,3208	0,2264	0,1623	365	2/3
O2	48h	1/2	-0,0809(6)	0,3268	197(5)	1
H22	96i	0,4850	-0,0595	0,3678	237	1
O3	32f	0,1311(13)	x	x	335(13)	3/4
Li	32f	0,1989(3)	x	x	398(6)	3/4

Tab. 12.3-2: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome in  $\text{Li}_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form  $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$  (Standardabweichung in Klammern).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P	373(7)	408(7)	297(6)	0	59(5)	0
S	544(9)	794(12)	509(9)	0	244(7)	0
N1	339(10)	$U_{11}$	$U_{11}$	2(10)	$-U_{23}$	$-U_{23}$
N2	46(3)	$U_{11}$	30(3)	0	0	0
O1	3040(100)	$U_{11}$	$U_{11}$	-1210(70)	$-U_{23}$	$-U_{23}$
O2	2670(130)	2370(130)	88(6)	-8(6)	0	0
O3	3350(130)	$U_{11}$	$U_{11}$	7(2)	$U_{23}$	$U_{23}$

## 12.4 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 10 H<sub>2</sub>O

### Gitterkonstantenverfeinerung von (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>14</sub>] · 10 H<sub>2</sub>O

Input data.

0.005956	0.001435	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0				
Number of observed lines = 55										
Cycle results.										
0.005953	0.001433	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000					
0.005953	0.001434	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000					
0.005953	0.001434	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000					
0.005953	0.001434	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000					
0.005953	0.001434	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000					
Number of single indexed lines = 42										
Total number of lines = 55										
A = 11.528515 0.000842 A Alfa = 90.000000 0.000000 Degrees										
B = 11.528515 0.000842 A Beta = 90.000000 0.000000 Degrees										
C = 20.344948 0.002554 A Gamma =120.000000 0.000000 Degrees										
Unit cell volume = 2341.71 A**3										
H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE	PARAM.
0	0	2	0.005748	0.005734	0.010	8.696	8.686	10.1605		0.01
1	0	0	0.005969	0.005953	0.012	8.862	8.850	9.9704		0.01
1	0	1	0.007403	0.007386	0.011	9.872	9.860	8.9527		0.01
1	0	2	0.011705	0.011687	0.010	12.422	12.412	7.1200		0.01
1	1	0	0.017881	0.017858	0.010	15.369	15.359	5.7605		0.02
2	0	0	0.023835	0.023811	0.009	17.762	17.753	4.9895		0.02
2	0	1	0.025268	0.025244	0.009	18.293	18.284	4.8459		0.03
1	0	4	0.028904	0.028889	0.005	19.577	19.572	4.5309		0.03
2	0	2	0.029567	0.029545	0.008	19.803	19.795	4.4798		0.03
1	1	3	0.030779	0.030760	0.006	20.209	20.202	4.3907		0.03
2	0	3	0.036732	0.036712	0.006	22.099	22.093	4.0192		0.04
1	1	4	0.040809	0.040794	0.004	23.309	23.305	3.8131		0.04
2	1	1	0.043127	0.043102	0.007	23.972	23.965	3.7093		0.04
2	0	4	0.046762	0.046747	0.004	24.977	24.973	3.5622		0.05
2	1	2	0.047425	0.047403	0.006	25.156	25.150	3.5372		0.05
0	0	6	0.051794	0.051607	0.048	26.310	26.261	3.3847		0.05
3	0	0	0.053595	0.053574	0.005	26.771	26.766	3.3274		0.05
1	1	5		0.053696			26.797			
3	0	1	0.055030	0.055007	0.006	27.134	27.129	3.2837		0.06
3	0	2	0.059328	0.059308	0.005	28.195	28.190	3.1625		0.06
2	1	4	0.064617	0.064605	0.003	29.452	29.449	3.0303		0.06
3	0	3	0.066492	0.066476	0.004	29.886	29.883	2.9873		0.07
3	0	4	0.076520	0.076510	0.002	32.117	32.115	2.7847		0.08
3	1	0		0.077385			32.303			
2	1	5	0.077517	0.077507	0.002	32.332	32.330	2.7667		0.08
3	1	1	0.078836	0.078818	0.004	32.613	32.609	2.7434		0.08
1	1	7	0.088086	0.088101	-0.003	34.530	34.533	2.5954		0.09
0	0	8	0.091721	0.091746	-0.005	35.258	35.263	2.5435		0.09
2	2	4	0.094373	0.094368	0.001	35.781	35.780	2.5075		0.09
4	0	1	0.096689	0.096676	0.003	36.233	36.230	2.4772		0.10
3	2	1	0.114542	0.114534	0.001	39.564	39.562	2.2760		0.11
4	1	0	0.125010	0.125006	0.001	41.411	41.411	2.1786		0.13
3	2	4	0.136027	0.136037	-0.002	43.286	43.287	2.0886		0.14
4	1	3	0.137901	0.137908	-0.001	43.598	43.599	2.0743		0.14
3	1	7	0.147593	0.147627	-0.006	45.185	45.191	2.0051		0.15
4	1	4		0.147942			45.242			
3	3	0	0.160713	0.160722	-0.001	47.268	47.269	1.9215		0.16
4	1	5		0.160844			47.288			
1	1	10	0.161138	0.161211	-0.011	47.334	47.345	1.9189		0.16
3	3	1	0.162144	0.162155	-0.002	47.491	47.492	1.9130		0.16
3	3	2	0.166442	0.166456	-0.002	48.155	48.157	1.8881		0.17
4	2	0		0.166674			48.191			
3	1	8	0.169077	0.169130	-0.008	48.559	48.567	1.8733		0.17
0	0	11		0.173457			49.225			
3	3	3	0.173603	0.173623	-0.003	49.247	49.251	1.8488		0.17
4	1	6	0.176574	0.176613	-0.006	49.695	49.701	1.8331		0.18
1	1	11	0.191216	0.191315	-0.014	51.861	51.876	1.7616		0.19
4	1	8	0.217060	0.216751	0.043	55.537	55.494	1.6534		0.22
3	0	11		0.227031			56.911			
6	0	3	0.227152	0.227197	-0.006	56.928	56.934	1.6162		0.23
3	3	7	0.230893	0.230964	-0.010	57.438	57.448	1.6031		0.23
5	2	0	0.232112	0.232154	-0.006	57.603	57.609	1.5989		0.23
4	3	3		0.233150			57.744			

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE	PARAM.
5	2	1	0.233544	0.233587	-0.006	57.798	57.803	1.5940		0.23
4	1	9	0.241024	0.241121	-0.013	58.805	58.818	1.5690		0.24
4	3	4	0.243128	0.243185	-0.008	59.086	59.094	1.5622		0.24
3	3	8	0.252375	0.252467	-0.012	60.314	60.326	1.5333		0.25
6	1	0	0.255910	0.255964	-0.007	60.779	60.786	1.5227		0.26
4	3	5	0.255935	0.256086	-0.020	60.782	60.802	1.5226		0.26
4	1	10		0.268358				62.401		
4	0	11		0.268699				62.445		
6	1	3	0.268800	0.268866	-0.009	62.458	62.466	1.4857		0.27
1	0	14		0.286924				64.776		
4	4	1	0.287091	0.287161	-0.009	64.797	64.806	1.4376		0.29
4	1	11	0.298310	0.298462	-0.019	66.210	66.229	1.4103		0.30
4	4	3		0.298629				66.250		
5	2	7	0.302287	0.302396	-0.014	66.707	66.721	1.4010		0.30

Number of obs. lines = 55

Number of calc. lines = 67

M( 20) = 36 AV.EPS. = 0.0000275

F( 20) = 66.(0.009210, 33)

M( 30) = 37 AV.EPS. = 0.0000225

F( 30) = 58.(0.006984, 75)

M( 55) = 15 AV.EPS. = 0.0000437

F( 55) = 30.(0.008108, 229)

HESS weights used

M cf. J.Appl.Cryst. 1 (1968) 108

F cf. J.Appl.Cryst. 12 (1979) 60

0 lines are unindexed.



Tab. 12.4-1: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome in  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ .  $U_{\text{iso}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
P1	6c	0,1779(2)	0,7828(2)	0,0847(2)	308(5)
P2	6c	0,4491(2)	0,9375(2)	0,1418(2)	307(5)
P3	6c	0,4139(2)	0,8376(2)	0,0051(1)	296(4)
P4	6c	0,2428(2)	0,7473(2)	0,2214(2)	309(5)
S1	6c	0,1100(2)	0,9049(2)	0,0947(2)	466(6)
S2	6c	0,5681(3)	0,1286(2)	0,1287(2)	471(6)
S3	6c	0,3879(3)	0,9263(3)	-0,0695(2)	517(7)
S4	6c	0,1346(3)	0,7220(3)	0,2987(2)	573(8)
N1	2b	1/3	2/3	0,0005(6)	260(20)
N2	2b	1/3	2/3	0,2265(6)	290(20)
N3	6c	0,3473(7)	0,8603(7)	0,0755(3)	292(14)
N4	6c	0,1506(6)	0,6801(7)	0,1518(4)	291(14)
N5	6c	0,1160(7)	0,6823(8)	0,0242(4)	367(17)
N6	6c	0,3510(7)	0,8993(7)	0,2039(4)	348(18)
N10	6c	0,213(2)	0,239(2)	-0,0874(7)	1220(70)
H11	6c	0,1664	0,1496	-0,0703	1460
H12	6c	0,2559	0,3001	-0,1230	1460
N11	6c	0,3285(2)	0,417(2)	-0,1893(7)	1060(50)
O1	6c	0,133(2)	0,272(2)	-0,2829(9)	1270(60)
O2	6c	-0,404(3)	0,211(2)	0,001(2)	1980(110)
H21	6c	-0,3432	0,1648	0,0273	2370
O3	2a	0	0	-0,234(2)	1520(110)
O4	2b	2/3	1/3	0,931(2)	4400(600)
H41	2b	2/3	1/3	0,8894	5280
O5	2b	2/3	1/3	-0,071(6)	1950(170)
O6	2a	0	0	-0,056(6)	5400(1000)

Tab. 12.4-2: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome in  $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form  $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$  (Standardabweichung in Klammern).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	279(9)	297(10)	410(11)	12(9)	-8(9)	190(8)
P2	317(10)	203(9)	392(11)	-33(8)	-6(9)	122(8)
P3	286(10)	269(10)	321(10)	75(8)	45(8)	130(8)
P4	304(10)	292(10)	348(10)	-26(9)	31(9)	162(9)
S1	435(12)	409(12)	718(16)	-5(12)	2(12)	335(11)
S2	407(12)	189(9)	713(17)	-24(10)	55(12)	70(8)
S4	576(17)	710(19)	439(14)	27(13)	221(12)	327(15)
S3	610(17)	524(15)	457(13)	186(11)	69(12)	314(13)
N1	220(30)	$U_{11}$	340(60)	0	$U_{23}$	112(16)
N2	330(40)	$U_{11}$	220(50)	0	$U_{23}$	168(19)
N3	240(30)	250(30)	360(40)	50(30)	0(30)	110(30)
N4	220(30)	200(30)	400(40)	20(30)	0(30)	70(20)
N5	320(40)	510(50)	380(40)	50(30)	-20(30)	300(40)
N6	250(30)	350(40)	410(40)	-70(30)	40(30)	120(30)
N10	1600(170)	900(110)	770(90)	-50(80)	410(100)	340(110)
N11	680(80)	1420(130)	980(100)	-540(90)	-50(70)	450(80)
O1	940(90)	1420(130)	1440(130)	-670(110)	-340(90)	570(90)
O2	3300(300)	1910(190)	1900(180)	680(160)	-800(200)	2200(200)
O3	1780(170)	$U_{11}$	980(190)	0	$U_{23}$	890(90)
O4	6400(900)	$U_{11}$	370(150)	0	$U_{23}$	3200(400)
O5	2300(300)	$U_{11}$	1200(200)	0	$U_{23}$	1150(130)

## 12.5 (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA

### Gitterkonstantenverfeinerung von (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA

```

Input data.
  0.002543  0.002398  0.003371  0.002219  0.000000  0.000000      0
Number of observed lines =    32
Cycle results.
  0.002541  0.002400  0.003373  0.002219  0.000000  0.000000
  0.002541  0.002401  0.003374  0.002222  0.000000  0.000000
  0.002540  0.002401  0.003374  0.002221  0.000000  0.000000
  0.002540  0.002401  0.003374  0.002221  0.000000  0.000000
  0.002540  0.002401  0.003374  0.002221  0.000000  0.000000
Number of single indexed lines =    18
Total number of lines      =    32
A = 16.518250  0.003923 A  Alfa  = 90.000000  0.000000 Degrees
B = 15.721149  0.003655 A  Beta  =112.296654  0.033095 Degrees
C = 14.333577  0.004217 A  Gamma = 90.000000  0.000000 Degrees
Unit cell volume = 3443.92 A**3

```

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE	PARAM.
-1	0	1	0.003703	0.003693	0.009	6.977	6.968	12.6591		0.00
1	1	0	0.004942	0.004941	0.000	8.062	8.062	10.9578		0.00
0	1	1	0.005772	0.005774	-0.002	8.714	8.716	10.1393		0.01
1	0	1	0.008131	0.008135	-0.003	10.347	10.350	8.5425		0.01
0	2	0	0.009602	0.009603	0.000	11.247	11.247	7.8609		0.01
-2	1	1	0.011526	0.011493	0.018	12.326	12.308	7.1751		0.01
-1	0	2		0.011592			12.362			
-1	1	2	0.014010	0.013993	0.008	13.595	13.587	6.5080		0.01
0	1	2	0.015904	0.015896	0.004	14.490	14.486	6.1080		0.02
-2	2	1	0.018706	0.018695	0.004	15.722	15.717	5.6321		0.02
3	0	0	0.022860	0.022863	-0.001	17.393	17.394	5.0947		0.02
1	1	2		0.022879			17.400			
-2	2	2	0.024406	0.024374	0.012	17.976	17.964	4.9308		0.02
3	1	0		0.025264			18.291			
-1	3	1	0.025284	0.025300	-0.006	18.299	18.304	4.8444		0.03
2	2	1	0.027592	0.027581	0.004	19.123	19.119	4.6373		0.03
-2	1	3	0.029615	0.029597	0.006	19.819	19.813	4.4761		0.03
-3	2	2	0.032686	0.032632	0.017	20.832	20.815	4.2607		0.03
0	1	3		0.032764			20.857			
-3	1	3	0.035658	0.035634	0.007	21.769	21.762	4.0793		0.04
0	4	0	0.038370	0.038412	-0.013	22.593	22.605	3.9325		0.04
1	0	3	0.039560	0.039568	-0.002	22.945	22.947	3.8729		0.04
2	3	1		0.039585			22.952			
1	4	0	0.040979	0.040953	0.008	23.359	23.351	3.8052		0.04
1	1	3	0.041975	0.041969	0.002	23.645	23.643	3.7598		0.04
1	3	2		0.042085			23.676			
-1	4	1		0.042105			23.682			
-3	3	2		0.044636			24.394			
-4	2	1	0.044746	0.044736	0.003	24.424	24.422	3.6415		0.04
-2	0	4	0.046421	0.046369	0.014	24.885	24.870	3.5752		0.05
1	4	1		0.046548			24.919			
-2	1	4		0.048770			25.517			
-2	3	3	0.048835	0.048803	0.009	25.534	25.526	3.4857		0.05
0	4	2	0.051832	0.051907	-0.020	26.319	26.339	3.3835		0.05
0	3	3		0.051970			26.355			
-2	4	2	0.053192	0.053183	0.002	26.669	26.666	3.3399		0.05
-5	0	2	0.054801	0.054789	0.003	27.077	27.074	3.2905		0.05
-3	3	3		0.054841			27.087			
-5	0	1	0.055774	0.055775	0.000	27.321	27.321	3.2617		0.06
-5	1	1	0.058161	0.058176	-0.004	27.911	27.914	3.1941		0.06
-3	2	4	0.059693	0.059789	-0.023	28.283	28.307	3.1528		0.06
-3	4	2		0.061442			28.704			
-4	1	4	0.061593	0.061483	0.026	28.739	28.713	3.1038		0.06
4	2	1	0.062484	0.062508	-0.006	28.951	28.957	3.0816		0.06
1	5	0		0.062560			28.969			
-5	2	2	0.064514	0.064392	0.028	29.428	29.400	3.0327		0.06
-1	4	3		0.064652			29.460			

Number of obs. lines = 32  
Number of calc. lines = 47

M( 20) = 16 AV.EPS.= 0.0000163  
F( 20) = 39.(0.006347, 81)

M( 30) = 9 AV.EPS.= 0.0000246  
F( 30) = 28.(0.007682, 142)

M( 32) = 8 AV.EPS.= 0.0000276  
F( 32) = 26.(0.008265, 152)

HESS weights used

M cf. J.Appl.Cryst. 1 (1968) 108  
F cf. J.Appl.Cryst. 12 (1979) 60

0 lines are unindexed.

Tab. 12.5-1: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome in  $(\text{DMAAH})_2 (\text{DMAH})_2 [\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{12}(\text{NH})_2] \cdot 4 \text{DMAA}$ ,  $U_{\text{iso}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
P1	0,17907(6)	0,41816(4)	0,10667(5)	159(2)
S1	0,30824(6)	0,36303(5)	0,13514(6)	280(2)
P2	0,01835(5)	0,67361(5)	-0,03977(5)	160(2)
S2	-0,01584(7)	0,77579(5)	-0,11017(6)	267(2)
P3	0,07531(6)	0,37697(5)	-0,08333(5)	160(2)
S3	0,08896(7)	0,27096(5)	-0,13697(6)	261(2)
P4	0,14227(6)	0,60416(5)	0,12507(5)	163(2)
S4	0,24859(6)	0,63332(6)	0,23520(5)	266(2)
P5	0,17284(6)	0,54592(5)	-0,03142(4)	160(2)
S5	0,28634(6)	0,61276(5)	-0,03141(5)	245(2)
P6	0,03159(6)	0,46488(5)	0,17552(4)	159(2)
S6	-0,00174(7)	0,46551(6)	0,27852(5)	262(2)
N1	0,1645(2)	0,4492(2)	-0,0758(2)	165(5)
H1	0,1994	0,4397	-0,1115	200
N2	0,1727(2)	0,5220(2)	0,0689(2)	158(5)
N3	0,1389(2)	0,4239(2)	0,1855(2)	170(5)
N4	0,0828(2)	0,3707(2)	0,0214(2)	152(5)
N5	0,1059(2)	0,6816(2)	0,0562(2)	164(5)
N6	0,0330(2)	0,5657(2)	0,1337(2)	153(5)
N7	0,0560(2)	0,5878(2)	-0,0868(2)	158(5)
O11	0,2620(2)	0,4139(2)	-0,1844(2)	337(6)
N11	0,3320(3)	0,3063(2)	-0,2330(2)	382(8)
C11	0,3190(3)	0,3501(2)	-0,1691(3)	334(8)
C12	0,3773(4)	0,3215(3)	-0,0756(3)	489(11)
H12A	0,4182	0,2708	-0,0757	590
H12B	0,3296	0,3072	-0,0476	590
H12C	0,4222	0,3681	-0,0430	590
C13	0,2733(4)	0,3298(3)	-0,3239(3)	459(10)
H13A	0,2912	0,2916	-0,3632	550
H13B	0,2885	0,3894	-0,3339	550
H13C	0,2006	0,3243	-0,3357	550
C14	-0,0978(4)	0,2655(3)	0,2807(4)	534(12)
H14A	-0,1021	0,3027	0,3272	640
H14B	-0,1158	0,2985	0,2262	640
H14C	-0,0284	0,2436	0,2979	640
O21	0,3583(3)	0,5242(2)	-0,3527(2)	445(7)
H211	0,2874	0,5397	-0,3986	1600(400)
N21	0,4570(2)	0,5120(2)	-0,2117(2)	315(7)

Atom	x	y	z	U <sub>iso</sub>
C21	0,3776(3)	0,5445(2)	-0,2722(3)	330(8)
C22	0,3085(3)	0,6040(3)	-0,2505(3)	431(10)
H22A	0,3339	0,6127	-0,1868	520
H22B	0,2402	0,5792	-0,2706	520
H22C	0,3060	0,6593	-0,2797	520
C23	0,4746(3)	0,5471(3)	0,2326(3)	405(9)
H23A	0,5032	0,5607	0,2954	490
H23B	0,4080	0,5200	0,2177	490
H23C	0,4670	0,6001	0,1985	490
C24	0,4823(3)	0,5310(3)	-0,1186(3)	438(10)
H24A	0,5060	0,5905	-0,1065	530
H24B	0,5360	0,4919	-0,0827	530
H24C	0,4218	0,5231	-0,1045	530
O31	0,3156(3)	0,0608(3)	-0,0524(2)	626(10)
N31	0,0714(3)	0,6319(2)	0,4419(2)	468(9)
C31	0,1655(4)	0,6044(3)	0,4836(3)	441(10)
C32	0,2462(4)	0,6241(3)	0,4506(3)	527(12)
H32A	0,2178	0,6581	0,3967	630
H32B	0,2742	0,5704	0,4382	630
H32C	0,3003	0,6568	0,4950	630
C33	-0,0379(4)	0,3214(3)	-0,3592(3)	589(13)
H33A	0,0199	0,3513	-0,3157	710
H33B	-0,0174	0,2631	-0,3681	710
H33C	-0,0938	0,3182	-0,3381	710
C34	-0,0078(4)	0,6142(4)	0,4751(4)	674(15)
H34A	-0,0497	0,5663	0,4423	810
H34B	-0,0503	0,6654	0,4680	810
H34C	0,0233	0,5992	0,5374	810
N41	0,2785(4)	0,3382(3)	0,3453(3)	487(10)
H41	0,230(6)	0,371(5)	0,288(5)	1400(300)
H42	0,292(5)	0,286(5)	0,335(5)	1100(300)
C41	0,1308(4)	0,8935(4)	0,1252(4)	659(15)
H41A	0,0951	0,8874	0,1655	790
H41B	0,0855	0,8765	0,0660	790
H41C	0,1513	0,9535	0,1246	790
C42	0,2745(4)	0,8352(4)	0,0944(4)	759(18)
H42A	0,2936	0,8936	0,0843	910
H42B	0,2298	0,8101	0,0385	910
H42C	0,3358	0,7999	0,1198	910

Tab. 12.5-2: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Atome (DMAAH)<sub>2</sub>(DMAH)<sub>2</sub>[P<sub>12</sub>S<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(NH)<sub>2</sub>] · 4 DMAA. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form  $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$  (Standardabweichung in Klammern).

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P1	143(3)	171(4)	159(3)	7(3)	54(3)	23(3)
S1	206(4)	304(4)	322(4)	8(3)	91(3)	49(3)
P2	168(4)	149(3)	168(3)	8(3)	69(3)	3(3)
S2	316(4)	202(4)	294(4)	74(3)	130(4)	30(3)
P3	163(3)	167(4)	161(3)	-6(3)	73(3)	21(3)
S3	323(4)	215(4)	266(4)	-50(3)	136(3)	41(3)
P4	160(3)	168(4)	160(3)	-17(3)	58(3)	-2(3)
S4	233(4)	312(4)	212(4)	-37(3)	39(3)	-3(3)
P5	143(3)	180(4)	171(3)	6(3)	75(3)	10(3)
S5	189(4)	287(4)	289(4)	20(3)	123(3)	-38(3)
P6	164(3)	179(4)	140(3)	11(3)	64(3)	14(3)
S6	335(4)	285(4)	208(4)	13(3)	149(3)	-5(4)
N1	162(12)	167(12)	202(12)	-2(10)	110(10)	20(10)
N2	160(12)	170(12)	146(11)	-2(9)	61(10)	4(10)
N3	165(12)	211(13)	125(11)	29(9)	46(9)	38(10)
N4	138(11)	173(12)	146(11)	-4(9)	56(9)	7(9)
N5	178(12)	132(11)	176(12)	-12(9)	61(10)	-12(10)
N6	144(11)	158(12)	165(12)	13(9)	66(10)	24(9)
N7	143(11)	169(12)	157(11)	0(9)	52(10)	24(9)
O11	388(14)	309(13)	428(15)	-1(11)	283(13)	59(11)
N11	436(19)	338(17)	480(20)	-28(15)	294(16)	22(15)
C11	320(19)	321(19)	460(20)	-19(16)	254(17)	-61(16)
C12	500(30)	570(30)	420(20)	60(2)	200(20)	90(20)
C13	520(30)	490(30)	390(20)	-118(19)	190(20)	-30(20)
C14	610(30)	350(20)	850(40)	-30(2)	510(30)	-140(20)
O21	497(18)	513(19)	350(15)	31(14)	184(14)	77(15)
N21	266(15)	317(16)	381(17)	-4(13)	142(13)	-25(13)
C21	370(20)	276(18)	380(20)	46(15)	187(17)	-1(16)
C22	470(20)	440(20)	460(20)	113(19)	250(20)	160(20)
C23	285(19)	360(20)	580(30)	-69(19)	173(18)	15(16)
C24	300(20)	610(30)	390(20)	-10(2)	118(17)	-2(19)
O31	490(20)	870(30)	420(18)	-226(18)	67(15)	25(19)
N31	550(20)	430(20)	315(18)	-24(15)	38(17)	-17(18)
C31	580(30)	400(20)	300(20)	-66(17)	116(19)	-70(20)
C32	730(30)	500(30)	380(20)	-10(2)	240(20)	30(20)
C33	780(40)	410(30)	400(20)	30(2)	20(20)	0(20)
C34	520(30)	820(40)	570(30)	20(3)	80(30)	-80(30)
N41	750(30)	322(19)	380(20)	96(16)	200(19)	144(19)
C41	650(30)	700(40)	510(30)	12(3)	90(30)	-110(30)
C42	660(40)	930(50)	770(40)	-350(3)	370(30)	-440(30)

### 12.6 Meßwerte der Titration von $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$ mit 0,001 M NaOH

V / ml	pH	V / ml	pH	V / ml	pH	V / ml	pH	V / ml	pH
0,00	2,08	57,90	3,15	108,50	4,34	136,00	6,49	190,00	9,24
1,10	2,10	58,70	3,16	109,20	4,36	136,50	6,53	190,50	9,26
2,10	2,13	59,60	3,18	110,30	4,41	137,30	6,57	191,40	9,32
2,55	2,14	61,00	3,20	110,85	4,45	137,80	6,60	192,00	9,35
3,50	2,17	62,30	3,22	111,30	4,47	138,20	6,62	192,70	9,35
4,00	2,18	63,30	3,23	111,70	4,50	138,50	6,64	193,80	9,42
5,05	2,21	64,05	3,25	112,50	4,52	139,00	6,67	194,80	9,45
5,60	2,24	65,20	3,27	113,15	4,56	139,45	6,69	195,60	9,48
6,15	2,24	65,80	3,28	113,60	4,59	139,85	6,71	196,65	9,52
6,70	2,26	66,50	3,28	114,40	4,61	140,30	6,72	197,40	9,56
7,10	2,27	67,15	3,30	115,05	4,62	140,60	6,72	198,35	9,58
7,37	2,28	67,90	3,32	115,80	4,67	141,10	6,76	199,35	9,61
8,35	2,30	68,60	3,32	116,25	4,69	141,60	6,76	200,00	9,64
9,00	2,32	69,50	3,33	116,70	4,72	142,00	6,84	201,05	9,66
9,85	2,33	70,70	3,36	117,80	4,78	142,20	6,85	201,95	9,69
10,70	2,34	71,90	3,35	118,35	4,84	142,60	6,87	203,10	9,72
11,90	2,38	72,90	3,38	119,00	4,88	143,00	6,88	204,05	9,74
12,60	2,40	73,70	3,39	119,60	4,98	143,50	6,92	205,00	9,78
13,60	2,42	74,70	3,41	119,80	5,01	143,90	6,94	205,80	9,80
14,30	2,43	75,75	3,46	120,00	5,01	144,40	6,98	207,00	9,83
15,20	2,45	76,75	3,47	120,20	5,03	144,75	6,98	208,10	9,86
16,20	2,48	77,60	3,49	120,30	5,04	145,20	7,01	209,00	9,88
16,85	2,49	78,60	3,50	120,40	5,05	145,50	7,02	210,30	9,90
17,35	2,50	79,70	3,53	120,60	5,09	145,90	7,03	211,40	9,92
18,15	2,51	80,10	3,54	120,70	5,09	146,50	7,06	212,80	9,97
19,30	2,54	80,65	3,55	120,90	5,11	147,00	7,08	214,25	9,99
20,10	2,55	80,90	3,55	121,10	5,13	147,60	7,11	215,40	10,02
20,90	2,57	81,40	3,56	121,40	5,15	148,30	7,15	216,50	10,03
21,40	2,58	81,80	3,57	121,70	5,18	148,70	7,16	217,75	10,07
22,65	2,60	82,45	3,59	121,85	5,19	149,30	7,19	218,80	10,09
23,30	2,60	82,80	3,59	122,20	5,23	150,00	7,24	219,50	10,10
24,50	2,63	83,10	3,60	122,45	5,25	150,50	7,26	220,00	10,11
25,50	2,65	83,40	3,60	122,65	5,27	151,50	7,30		
26,50	2,66	84,00	3,62	123,05	5,31	152,70	7,37		
27,10	2,68	84,65	3,63	123,40	5,34	153,50	7,41		
27,50	2,68	85,50	3,65	123,85	5,38	154,50	7,48		
28,10	2,70	86,20	3,67	124,00	5,40	155,40	7,53		
29,20	2,71	87,10	3,69	124,55	5,46	156,50	7,58		
30,10	2,73	87,90	3,71	125,20	5,52	157,20	7,61		
31,00	2,74	88,50	3,72	125,60	5,56	158,05	7,69		
31,70	2,76	89,00	3,74	125,95	5,60	158,90	7,75		
32,70	2,77	89,90	3,76	126,20	5,62	160,10	7,85		
33,40	2,78	90,75	3,79	126,50	5,67	160,70	7,88		
34,20	2,79	91,40	3,80	126,80	5,69	161,80	7,99		
35,40	2,81	92,20	3,81	127,20	5,72	162,80	8,07		
36,35	2,82	93,05	3,84	127,40	5,77	163,60	8,12		
36,95	2,83	93,80	3,86	127,70	5,80	164,60	8,19		
37,70	2,85	94,70	3,88	127,90	5,82	165,40	8,25		
38,60	2,86	95,60	3,90	128,30	5,85	166,10	8,30		
39,40	2,87	96,30	3,93	128,60	5,89	166,50	8,33		
40,60	2,89	96,73	3,95	128,90	5,92	168,10	8,39		
41,20	2,90	97,15	3,96	129,20	5,95	169,70	8,47		
42,10	2,90	98,00	3,98	129,60	5,98	170,60	8,53		
43,00	2,91	98,60	4,00	129,90	6,00	171,60	8,59		
43,80	2,93	99,35	4,03	130,25	6,04	172,70	8,63		
45,20	2,95	100,00	4,04	130,50	6,06	173,80	8,70		
46,10	2,97	101,20	4,05	130,85	6,09	174,85	8,75		
47,00	2,98	101,70	4,05	131,40	6,15	175,90	8,80		
47,80	2,99	102,10	4,07	131,65	6,17	177,10	8,83		
48,70	3,00	102,40	4,09	131,90	6,19	178,30	8,86		
49,35	3,01	102,85	4,11	132,20	6,21	179,60	8,91		
50,00	3,02	103,50	4,14	132,70	6,24	180,65	8,95		
50,35	3,04	103,90	4,15	133,00	6,26	181,25	8,99		
51,20	3,05	104,50	4,17	133,30	6,30	182,25	9,01		
51,90	3,06	105,00	4,20	133,80	6,34	183,30	9,04		
52,85	3,08	105,60	4,21	134,10	6,36	184,10	9,06		
53,90	3,09	106,10	4,24	134,40	6,38	185,00	9,09		
54,75	3,11	106,65	4,27	134,70	6,40	186,30	9,13		
56,00	3,12	107,30	4,28	135,20	6,43	187,65	9,16		
57,20	3,14	107,80	4,30	135,60	6,46	188,85	9,20		



**12.7 Meßwerte der Leitfähigkeitstiteration von  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$  mit 0,1 M NaOH**

V / ml	$\sigma / \mu S \cdot cm^{-1}$	V / ml	$\sigma / \mu S \cdot cm^{-1}$	V / ml	$\sigma / \mu S \cdot cm^{-1}$
0,000	985	1,940	501	3,960	1305
0,045	956	1,985	524	4,015	1322
0,100	931	2,040	546	4,100	1356
0,140	912	2,090	565	4,160	1377
0,190	879	2,140	588	4,230	1402
0,235	856	2,190	608	4,290	1428
0,290	824	2,235	626	4,340	1446
0,345	795	2,280	644	4,400	1468
0,400	766	2,335	666	4,450	1486
0,550	689	2,390	688	4,540	1520
0,600	663	2,430	705	4,590	1535
0,655	633	2,490	732	4,680	1568
0,720	601	2,540	752	4,745	1588
0,770	575	2,590	766	4,820	1621
0,850	539	2,650	790	4,935	1664
0,875	526	2,705	811	4,990	1682
0,925	504	2,760	833		
0,970	482	2,820	858		
1,020	460	2,880	879		
1,075	436	2,945	907		
1,130	415	3,000	929		
1,170	399	3,050	948		
1,225	382	3,105	972		
1,280	366	3,170	996		
1,345	358	3,220	1018		
1,390	356	3,280	1041		
1,440	361	3,330	1062		
1,485	366	3,390	1085		
1,525	372	3,445	1104		
1,585	384	3,500	1126		
1,630	392	3,570	1154		
1,665	401	3,640	1179		
1,735	421	3,700	1202		
1,780	438	3,760	1227		
1,830	456	3,820	1249		
1,890	481	3,890	1275		

### 13. Publikationen mit Hinterlegungsnummern der kristallographischen Daten

Teile des Inhaltes der vorliegenden Arbeit sind bisher in den nachstehend aufgeführten Publikationen veröffentlicht. Die kristallographischen Daten der entsprechenden Verbindungen wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (e-mail: [crysdata@fiz-karlsruhe](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe)) unter den jeweiligen CSD-Nummern hinterlegt.

$P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$	CSD-411477
$Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$	CSD-411476
$(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$	CSD-411475
$K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$	CSD-411549

1. Synthese, Kristallstrukturen und Eigenschaften der käfigartigen, sechsbasisigen Säure  $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6 \cdot 14 H_2O$  sowie ihrer Salze  $Li_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 26 H_2O$  und  $(NH_4)_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 10 H_2O$  und  $K_6[P_{12}S_{12}N_{14}] \cdot 8 H_2O$ .

S. Roth und W. Schnick

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, im Druck

2. Synthesis and crystal structure of  $(dmaaH)_2(dmaH)_2[P_{12}S_{12}N_{12}(NH)_2] \cdot 4 dmaa$ ,  
dmaa = N,N-dimethylacetamide, dma = dimethylamine, the first hydrate-free example of the  $P_{12}N_{14}$ -cage.

S. Roth und W. Schnick

*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (eingereicht)

## 14. Literaturverzeichnis

- [1] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf-Lexikon Chemie*, 10. völlig überarb. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1997**.
- [2] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 920.
- [3] W. Schnick, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, im Druck.
- [4] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 289.
- [5] W. Schnick, T. Schlieper, H. Huppertz, K. Köllisch, M. Orth, R. Bettenhausen, B. Schwarze, R. Lauterbach, *Phosphorus Sulfur* **1997**, 124/125, 163.
- [6] S. Natarajan, M. Eswaramoorthy, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1561.
- [7] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 963;  
*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 913.
- [8] C. G. Guizard, A. C. Julbe, A. Ayril, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 55.
- [9] M. E. Davis, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1745.
- [10] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3466,  
*Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 3268.
- [11] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus - An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 4<sup>th</sup> ed., Elsevier, **1990**.
- [12] M. Vallet-Regi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 97.
- [13] W. Schnick, J. Lücke, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 101.
- [14] U. Berger, W. Schnick, unveröffentlicht.
- [15] W. Schnick, V. Schultz-Coulon, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 308,  
*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 280.
- [16] V. Schultz-Coulon, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 69.
- [17] H. Jacobs, R. Nymwegen, S. Doyle, T. Wroblewski, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1467.
- [18] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 610, 121.
- [19] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 19.
- [20] K. Landskron, S. Schmid, W. Schnick,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, im Druck.
- [21] L. Boukbir, R. Marchand, Y. Laurent, *Ann. Chim. (Paris)* **1989**, 14, 475.
- [22] H. Jacobs, R. Nymwegen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 429.
- [23] K. Landskron, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, 156, 390.
- [24] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 221.

- [25] K. Landskron, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2548.
- [26] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 620.
- [27] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, 113, im Druck, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, im Druck.
- [28] W. Schnick, *Phosphorus Sulfur* **1993**, 76, 183.
- [29] J. D. Woolins, *Non-metal Rings, Cages and Clusters*, J. Wiley, Chichester, **1988**.
- [30] W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 857; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 830.
- [31] H. Jacobs, S. Pollok, F. Golinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1213.
- [32] H.-G. von Schnering, W. Höhle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [33] K. Utvary, W. Czysch, *Monatsh. Chem.* **1972**, 103, 1048.
- [34] H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 328.
- [35] W. Schnick, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 189.
- [36] H.-P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 845.
- [37] H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mater. Res. Soc. Proc.* **1992**, 271, 821.
- [38] J. Löffelholz, M. Jansen, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 289.
- [39] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, 382, 796.
- [40] E. Fluck, M. Lang, F. Horn, E. Hädicke, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31b, 419.
- [41] E. Fluck, pers. Mitteilung.
- [42] K. Dorfner, *Ion exchangers*, de Gruyter, Berlin, **1991**.
- [43] Broschüre *Ionenaustauscher und Adsorberharze*, E. Merck, Darmstadt.
- [44] WinXPOW CALIBRATE, Version 1.01, Fa. STOE & Cie. GmbH, Darmstadt, **1998**.
- [45] WinXPOW FIT, Version 1.14, Fa. STOE & Cie. GmbH, Darmstadt, **1998**.
- [46] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [47] P.-E. Werner, TREOR90, Universität Stockholm, **1990**.
- [48] P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1990**, 120, 375.
- [49] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [50] WinXPOW, Version 1.03, Fa. STOE & Cie. GmbH, Darmstadt, **1998**.
- [51] A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Grazia, G. Moliterni, R. Rizzi, P.-E. Werner, S-TREOR99, die Stand-alone Version von N-TREOR, Version April 2000, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 1180.

- [52] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, **1997**.
- [53] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79.
- [54] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892.
- [55] P. M. de Wolff, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, 5, 243.
- [56] P. M. de Wolff, *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, 1, 108.
- [57] WinXPOW THEO, Version 1.08, Fa. STOE & Cie. GmbH, Darmstadt, **1998**.
- [58] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1996**, 11.
- [59] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- [60] D. Harker, *J. Chem. Phys.* **1936**, 4, 381.
- [61] H. Hauptman, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 600, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 603.
- [62] J. Karle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 611, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 614.
- [63] D. Sayre, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 60.
- [64] G. M. Sheldrick, SHELX-97 X-ray Single Crystal Analysis System, DOS/WIN95/NT-Version, Release 97-2, Institut Anorganische Chemie, Universität Göttingen, **1997**.
- [65] K. Brandenburg, DIAMOND, Version 2.1c, Fa. Crystal Impact GbR, **1999**.
- [66] OPUS / IR, Version 3.0.2, Fa. Bruker, Analyt. Meßtechnik, Karlsruhe, **1996**.
- [67] K. Honda, *Sci. Reports Tohoku Univ.* **1975**, 4, 97.
- [68] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, **1992**.
- [69] N. Stock und W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1079.
- [70] S. Horstmann und W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1732.
- [71] S. Horstmann und W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 490.
- [72] W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 942.
- [73] PDF-2 Datenbank (Sets 1-48 und 70-85), JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pa., USA, **1998**.
- [74] W. Harrison, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 623.
- [75] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1938, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1873.
- [76] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2085, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1992.
- [77] H. Jacobs, R. Nymwegen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 429.

- [78] M. Nardelli, PARST97, University of Parma, **1997**.
- [79] R. Taylor, O. Kennard, *Acta Crystallogr.* **1983**, B39, 133.
- [80] A. Schmidpeter, H. Groeger, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3052.
- [81] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie*, Gesamtausgabe, 6. Auflage, Vieweg, Braunschweig, **1984**.
- [82] D. C. Harris, *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, Vieweg, Braunschweig, **1997**.
- [83] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 1151.
- [84] L. Ojamae, K. Hermansson, C. Pisani, M. Causa, C. Roetti, *Acta Crystallogr.* **1994**, B 50, 268.
- [85] E. Weiss, H. Hensel, H. Kuehr, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 632.
- [86] E. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 341, 203.
- [87] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 949.
- [88] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [89] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 846, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 806.
- [90] H. D. Flack, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr.* **1988**, A44, 499.
- [91] H. D. Flack, *Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 876.
- [92] Y. Marcus, *The properties of solvents*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **1998**.
- [93] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354.
- [94] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, **1992**, 495.
- [95] S. Jin, V. McKee, M. Nieuwenhuyzen, W. T. Robinson, C. J. Wilkins, *J. Chem Soc., Dalton Trans.* **1993**, 20, 3111.
- [96] E. Benedetti, B. Di Blasio, P. Baine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 3, 500.
- [97] F. D. Rochon, R. Melanson, P. Kong, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 397.
- [98] M. Hesse, H. Meier, B. Zehe, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [99] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1992**, 66.
- [100] WIN-FIT, enthalten in WIN-NMR, Version 6.1.0.0, Fa. Bruker Daltonik GmbH, Karlsruhe, **1999**.
- [101] F. Mohri, *Acta Crystallogr.* **2000**, B56, 626.

- [102] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192.
- [103] S. Horstmann, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1997**.
- [104] C. C. Landry, C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1315, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1201.
- [105] D. C. Swenson, S. Dagorne, R. F. Jordan, *Acta Crystallogr.* **2000**, C56, 1213.
- [106] R. Marchand, W. Schnick, N. Stock, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 50, 193.
- [107] R. Jaeger, M. Debowski, I. Manners, G. J. Vanesco, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1153.
- [108] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 102.
- [109] G. Fritz, G. Marquardt, H. Scheer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 587, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 654.
- [110] H.G. v. Schnering, G. Sawatzki, K. Peters, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 404, 38.
- [111] K. Köllisch, *Dissertation*, Universität München, **2001**, 94.
- [112] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [113] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 679.
- [114] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1732.
- [115] N. Stock, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1079.
- [116] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 490.
- [117] W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 857, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 830.
- [118] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 1491.
- [119] A. M. M. Z. Slawin, J. Ward, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 421.
- [120] R. Bettenhausen, W. Milius, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1337.
- [121] S. Rannabauer, *Diplomarbeit*, Universität Bayreuth, **1997**.
- [122] W. Schnick, S. Horstmann, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 818, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 785.

## 15. Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Stephan Roth  
Geburtstag / -ort: 24. Juli 1970, Frankfurt/M.  
Familienstand: verheiratet

**Schulausbildung**

08/77 - 06/81	Konrad-Haenisch-Schule, Grundschule der Stadt Frankfurt/M.
08/81 - 06/86	Lessing-Gymnasium, Stadt Frankfurt/M.
09/86 - 06/90	Wirtschaftswissenschaftliches und Mathematisch-Naturwissenschaftliches Gymnasium der Stadt Bayreuth

**Grundwehrdienst**

07/90 - 06/91	Grundwehrdienst der Bundeswehr, Grundausbildung als Gerätewart in der 14. Nachschubausbildungskompanie Gießen
---------------	---

**Studium**

10/91 - 10/93	Grundstudium der Chemie an der Universität Bayreuth
10/93 - 09/96	Hauptstudium der Chemie an der Universität Bayreuth <u>Diplomarbeit:</u> "Synthese und Kristallstruktur von $P_{12}S_{12}N_8(NH)_6$ – ein neuartiger molekularer P–N-Käfig"
11/96 - heute	Promotion an der Universität Bayreuth (bis 04/98) und der Ludwig-Maximilians-Universität München (ab 05/98)

**Beruflicher Werdegang**

11/96 - 04/98	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth
05/98 - heute	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie des Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Stipendium**

10/93 - 09/96	Stipendiat der Prof. Dr. Zerweck- / Cassella-Stiftung
---------------	---